

Magnetostrukturelle Transformation in epitaktischen Ni-Co-Mn-In-Schichten

Diplomarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Physiker

vorgelegt von

Robert Ingo Niemann

geboren in Magdeburg

Institut für Festkörperphysik

Fachrichtung Physik

Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Dresden

2010

1. Gutachter: Prof. Dr. Ludwig Schultz

2. Gutachter: Prof. Dr. Manfred Wuttig

Datum des Einreichens der Arbeit: 22.10.2010

Kurzfassung

In der magnetischen Formgedächtnislegierung Ni-Co-Mn-In kann eine reversible Umwandlung von einer niedrigsymmetrischen, para- oder antiferromagnetischen Phase (Martensit) in eine hochsymmetrische ferromagnetische Phase (Austenit) sowohl durch eine Temperaturerhöhung als auch durch das Anlegen eines Magnetfelds induziert werden. Da dünne Schichten sich als interessantes Modellsystem für magnetische Formgedächtnislegierungen erwiesen haben, wird diese Umwandlung und der mit ihr verbundene inverse magnetokalorische Effekt an epitaktischen Ni-Co-Mn-In-Schichten untersucht. Die Temperatur des Substrats während der Herstellung wird als entscheidender Parameter für die Zusammensetzung und chemische Ordnung der Schicht identifiziert. Untersuchungen der Struktur mittels Röntgenbeugung zeigten, in Übereinstimmung mit dem Konzept des adaptiven Martensits, die Koexistenz von Austenit, moduliertem und nichtmoduliertem Martensit bei Raumtemperatur. Dieses Ergebnis wird durch Gefügeabbildungen untermauert. Die Transformation wird sowohl durch temperaturabhängige Röntgenbeugung als auch durch temperatur- und feldabhängige Magnetisierungsmessungen untersucht. Die berechnete Änderung der magnetischen Entropie ist etwa halb so groß wie in massivem Ni-Co-Mn-In. Schließlich wird bei tiefen Temperaturen eine unidirektionale Austauschkopplung zwischen Restaustenit und Martensit nachgewiesen, die auf einen antiferromagnetischen Martensit schließen lässt.

Abstract

The magnetic shape memory alloy (MSMA) Ni-Co-Mn-In shows a reversible transformation from a para- or antiferromagnetic low symmetry phase (martensite) into a ferromagnetic phase of high symmetry (austenite). This transformation can either be induced by raising the temperature or applying a magnetic field. Since thin films have been shown to be an interesting model system for MSMA, this transformation and the associated inverse magnetocaloric effect are investigated in epitaxial Ni-Co-Mn-In films. The temperature of the substrate during deposition is identified as the essential parameter controlling both composition and chemical order. By studying structure using x-ray diffraction (XRD) the coexistence of austenite and modulated (14M) as well as nonmodulated martensite (NM) is shown. Coexistence of NM and 14M is also visible in micrographs of the films surface. This confirms results obtained for epitaxial Ni-Mn-Ga and validates the concept of adaptive martensite in this alloy. The transformation is investigated by temperature-dependent XRD and temperature- and field-dependent magnetometry. A positive change in entropy is calculated which is about half compared to bulk. Finally, an exchange bias between residual austenite and martensite is observed, which suggests an antiferromagnetic order in the martensitic state.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	6
2	Grundlagen	8
2.1	Die Martensitische Umwandlung	8
2.2	Der (inverse) magnetokalorische Effekt	9
2.3	Struktur epitaktischer Heusler-Schichten	11
2.3.1	Begriff der Heteroepitaxie	11
2.3.2	Die Heusler-Struktur	12
2.3.3	Martensitische Phasen und Konzept des adaptiven Martensits	12
2.3.4	Orientierung der martensitischen Varianten in epitaktischen Schichten	15
2.4	Einfluss von Zusammensetzung und Ordnung	15
2.5	Magnetische Eigenschaften von Ni-Co-Mn-In	17
2.5.1	Metamagnetische Transformationen in massivem Ni-Co-Mn-In	17
2.5.2	Magnetische Eigenschaften des Austenits und des Martensits	18
2.6	Der Exchange-Bias-Effekt	19
3	Experimentelle Methoden	20
3.1	Schichtherstellung	20
3.1.1	Schichtarchitektur	20
3.1.2	DC-Magnetronsputterdeposition	20
3.2	Bestimmung der Zusammensetzung durch EDX	23
3.3	Einstellung der Schichtdicke	23
3.3.1	Schwingquarz-Ratenmonitor	24
3.3.2	Energieabhängigkeit der charakteristischen Röntgenstrahlung	24
3.4	Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung an dünnen Schichten	24
3.4.1	Beugungsbedingung	24
3.4.2	Bragg-Brentano-Geometrie	25
3.4.3	Überstruktureffekte und chemische Ordnung	25
3.4.4	Vier-Kreis-Geometrie	26
3.5	Gefügeabbildungen	27
3.5.1	Rasterelektronenmikroskopie	27
3.5.2	Rasterkraftmikroskopie	27
3.6	Magnetisierungsmessungen im Vibrationsmagnetometer	28

4	Ergebnisse	29
4.1	Einstellen der Schichtzusammensetzung	29
4.2	Struktur aktiver Schichten	33
4.2.1	Kristallisation und Einstellung chemischer Ordnung	34
4.2.2	Martensitische Struktur	38
4.2.3	In-situ-Untersuchung der strukturellen Umwandlung	43
4.2.4	Nachweis epitaktischen Wachstums	46
4.3	Magnetische Eigenschaften	48
4.3.1	Konsequenzen der strukturellen Umwandlung für die magnetischen Eigenschaften	48
4.3.2	Einfluß der Depositionstemperatur und der Zusammensetzung auf die Umwandlung	50
4.3.3	Magnetfeldinduzierter Austenit	52
4.3.4	Entropieänderung und magnetokalorische Eigenschaften	53
4.3.5	Antiferromagnetismus im Martensit	54
4.4	Schichtmorphologie und martensitisches Gefüge	58
5	Zusammenfassende Diskussion	62
5.1	Einstellung vom Zusammensetzung und chemischer Ordnung	62
5.2	Größe der Hysterese und des Transformationsbereichs	64
5.3	Magnetisch induzierte Übergänge und magnetokalorischer Effekt	65
5.4	Magnetische Ordnung im Martensit	66
5.5	Struktur und Gefüge des Martensits	67
5.6	Fazit	68
	Literaturverzeichnis	69

1 Einleitung

Formgedächtnislegierungen sind Festkörper, die abhängig von äußeren Parametern wie Temperatur, mechanischer Spannung oder Magnetfeld zwei strukturell, magnetisch und elektronisch unterschiedliche Zustände einnehmen: eine hochsymmetrische Kristallstruktur - den Austenit - bei höheren Temperaturen und eine niedersymmetrische - den Martensit - bei niedrigeren Temperaturen. Die Umwandlung zwischen beiden Phasen findet ohne Diffusion statt. Die namensgebende Eigenschaft ist dabei der Formgedächtniseffekt: Man kann die äußere Form der Probe im martensitischen Zustand weitreichend ändern, induziert man jedoch eine Rückumwandlung in den Austenit, so nimmt sie wieder ihre Ursprungsform an.

Das 1958 erstmals untersuchte System Ni-Ti ist der bekannteste Vertreter der thermischen Formgedächtnislegierungen und wird industriell z.B. für Stents oder als Aktor verwendet. Ullakko et al. [1] haben 1996 erstmals über eine bemerkenswerte magnetfeldinduzierte Längenausdehnung der Heusler-Legierung Ni-Mn-Ga berichtet. Seitdem wurden an den ferromagnetischen Formgedächtnislegierungen Ni-Mn-X (X=Ga, In, Sn, Sb) eine ganze Reihe vom äußeren Magnetfeld hervorgerufener Effekte beobachtet. Dazu zählen, neben der magnetfeldinduzierten Dehnung, ein großer magnetokalorischer Effekt [2] und eine große Abhängigkeit des Widerstands vom Magnetfeld [3]. Oft werden in diesen ternären Verbindungen einige Atomprozent Nickel durch Cobalt ersetzt, da sich so die Curie-Temperatur um etwa 50 K erhöhen lässt [4, 5, 6, 7].

Die Längenausdehnung im äußeren Magnetfeld findet je nach Legierung durch zwei verschiedene Mechanismen statt: In Ni-Mn-Ga haben die niedrigsymmetrischen, kristallographischen Varianten eine hohe magnetokristalline Anisotropie und können schon in moderaten Magnetfeldern reorientiert werden (Magnetically Induced Reorientation: MIR). Dadurch werden reversible Längenänderungen um bis zu 11 % erreicht [8].

Ein zweiter Mechanismus basiert darauf, dass in der Nähe der Umwandlungstemperatur die Phase mit der höheren Magnetisierung im äußeren Magnetfeld bevorzugt wird. In Systeme wie Ni-(Co)-Mn-In [9, 10], Ni-(Co)-Mn-Sn [11, 5] und Ni-Co-Mn-Sb [6], bei denen der Martensit nur eine niedrige Magnetisierung besitzt, kann durch Magnetfelder von einigen Tesla eine reversible Umwandlung in den ferromagnetischen Austenit erreicht werden (Magnetically Induced Austenite: MIA). Die Längenänderung von einigen Prozent wird dabei einerseits durch die relativ große Volumenänderung der Einheitszelle erreicht. Andererseits kann man den martensitischen Kristall zuerst mechanisch komprimieren und danach durch die Transformation in den Austenit eine Rückkehr zur Ursprungsform auch gegen eine große, äußere Kraft erreichen. Die auftretende Dehnung ist kleiner als beim MIR-Effekt, die wirkenden Kräfte dagegen - wie auch die nötigen Felder - sind

eine Größenordnung höher [10, 12]. Für Aktoranwendungen, bei denen die Erzeugung hoher Felder, insbesondere für Mikrosysteme, sehr aufwändig ist, dürfte Ni-Mn-Ga das vielversprechendere Material sein [13]. Ni-Co-Mn-In und Ni-Co-Mn-Sn sind wegen ihres ausgeprägten magnetokalorischen Effekts vielmehr für magnetische Kühlung bei Raumtemperatur geeignet, wo sie durchaus mit den teureren Seltenerd-Verbindungen konkurrieren können [14].

Während bisherige Untersuchungen sich poly- und einkristallinen Massivproben [10, 14], 20 μm dicken, polykristallinen Bändern [15] und Schichten [16] sowie einkristallinen Partikeln [17] widmeten, wird in dieser Arbeit Ni-Co-Mn-In in der Form von sputterdeponierten 300 nm dünnen epitaktischen Schichten untersucht. Dünne epitaktische Schichten eignen sich als Modellsystem für Heusler-Legierungen. Hier bestimmt das Schichtsubstrat besonders die Struktur und das Gefüge des Martensits [18], indem es die Grenzfläche zwischen Austenit und Martensit stabilisiert, die in einem massiven Einkristall nach der Umwandlung verschwindet. Die geringe Ausdehnung in einer Dimension erlaubt es dann, Effekte an der Grenzfläche zwischen Austenit und Martensit zu untersuchen, die in einem massivem Einkristall nicht zugänglich sind.

Am Beginn der Arbeit steht die reproduzierbare Herstellung von „aktiven“, d.h. martensitisch umwandelnden Schichten. Danach soll diese Umwandlung strukturell und magnetisch charakterisiert werden. Den Kern der Arbeit bildet die Analyse von magnetisch induzierten Phasenübergängen und dem damit verbundenen magnetokalorischen Effekt. Außerdem wird die Struktur und das Gefüge des Martensits aufgeklärt. Dabei sollen Unterschiede zu massivem Ni-Co-Mn-In als auch zu epitaktischen Ni-Mn-Ga-Schichten untersucht werden.

2 Grundlagen

2.1 Die Martensitische Umwandlung

Die martensitische Umwandlung ist eine Phasenumwandlung im Festkörper. Dabei wandelt sich eine hochsymmetrische Phase (Austenit) beim Abkühlen in eine niedrigsymmetrische Phase (Martensit) um. Diese Umwandlung ist diffusionslos, da die Atome sich nur um Bruchteile eines Gitterabstands bewegen [19]. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Phase mit der niedrigeren Freien Enthalpie

$$G = U - TS + pV - JHV \quad (2.1)$$

stabil [20]. Dabei ist U die innere Energie, T die Temperatur, S die Entropie, p der Druck, V das Volumen, H die Stärke des Magnetfelds und J die magnetische Polarisierung der jeweiligen Phase. Zunächst soll der feldfreie Fall betrachtet werden. Der Martensit hat bei niedrigeren, der Austenit bei höheren Temperaturen die geringere Freie Enthalpie (Abb. 2.1a). Die Umwandlung findet aber nicht bei der Gleichgewichtstemperatur T_0 statt, da die martensitische Umwandlung erster Ordnung ist und durch Keimbildung und Phasenwachstum erfolgt. Für beide Prozesse ist zusätzliche Energie nötig, die als nicht-chemische Differenz der Freien Enthalpie ΔG_{nch} bezeichnet wird [21]. Der Festkörper wandelt erst bei der Martensit-Starttemperatur $M_S < T_0$ in den Martensit um, bei der

$$\Delta G = G_A(M_S) - G_M(M_S) = \Delta G_{\text{nch}}^{\text{A} \rightarrow \text{M}} \quad (2.2)$$

gilt. Die Größe von ΔG_{nch} ist von der Richtung der Umwandlung abhängig. Wegen der nötigen Unterkühlung bzw. Überhitzung findet die Umwandlung also mit einer Hysterese statt.

Der in dieser Arbeit untersuchte Austenit des Ni-Co-Mn-In ist ferromagnetisch, der Martensit hingegen para- oder antiferromagnetisch. Legt man also ein Magnetfeld an (Abb. 2.1b), verringert sich die Freie Enthalpie des Austenits wegen seiner hohen Magnetisierung, die Freie Enthalpie des Martensits bleibt dagegen fast unverändert [12]. Die Umwandlung findet dann bei tieferen Temperaturen als im feldfreien Fall statt. Bei festgehaltener Temperatur kann ein Magnetfeld ebenfalls die Umwandlung vom Austenit in den Martensit induzieren. Sowohl thermisch als auch magnetisch induzierte Umwandlungen wurden in Ni-Co-Mn-In experimentell nachgewiesen (siehe 2.5.1). Die Abhängigkeit der Martensit-Starttemperatur M_S im äußeren Magnetfeld $\mu_0 H_{\text{ext}}$ wird durch die Clausius-

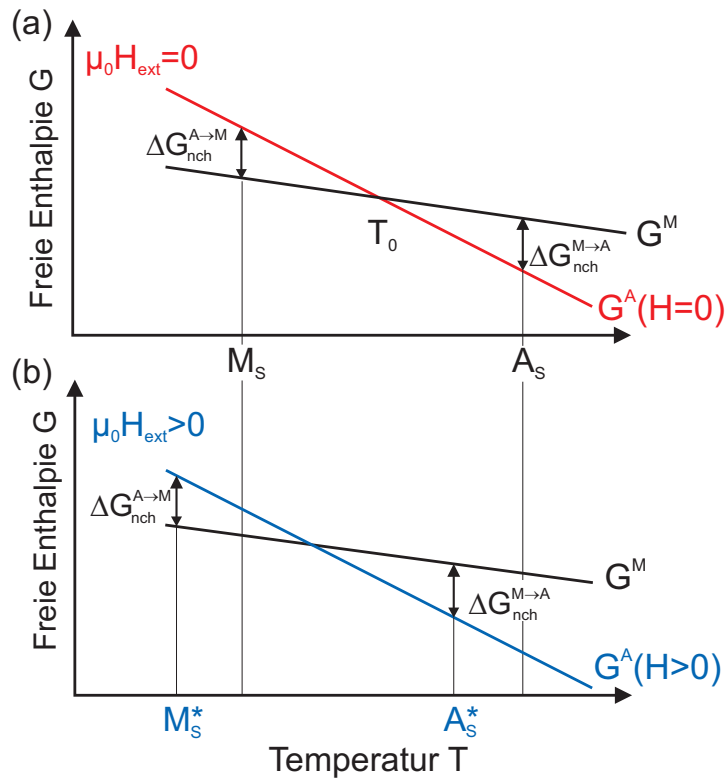


Abb. 2.1: Die Freie Enthalpie des Austenits G^A und des Martensits G^M sind verschiedene Funktionen der Temperatur. Im thermodynamische Gleichgewicht existiert die Phase mit dem niedrigeren G . (a) Ohne angelegtes Magnetfeld. Da bei der Umwandlung eine Energiebarriere G_{nch} (senkrechte Pfeile) überwunden werden muss, beginnt die Umwandlung in den Martensit bei M_S und in den Austenit bei A_S . (b) Mit angelegtem Magnetfeld $\mu_0 H_{\text{ext}}$. Die freie Enthalpie des Austenits (blaue Linie) ist verringert. Die Umwandlung erfolgt dann bei M_S^* bzw. A_S^* .

Clapeyron-Gleichung beschrieben

$$\frac{dM_S}{\mu_0 dH_{\text{ext}}} = - \frac{\Delta J}{\mu_0 \Delta S_{\text{mag}}^{\text{total}}} \quad (2.3)$$

wenn Austenit und Martensit bei M_S im externen Feld $\mu_0 H_{\text{ext}}$ gerade eine Differenz der magnetischen Polarisation von ΔJ und der gesamten magnetischen Entropieänderung von $\Delta S_{\text{mag}}^{\text{total}}$ haben [22].

2.2 Der (inverse) magnetokalorische Effekt

Legt man an einen Festkörper ein Magnetfeld unter adiabtischen Bedingungen an, so spricht man vom magnetokalorischen Effekt (MKE), wenn sich seine Temperatur erhöht. Kühlt sich dagegen der Festkörper ab, wird dieses Verhalten als inverser MKE bezeichnet [22].

Beide Effekte sind eine Folge der Entropieänderung, die das Magnetfeld im Festkörper bewirkt. Die totale Entropieänderung eines Festkörpers ist die Summe der Änderung der

magnetischen, der elektronischen und der Gitterentropie [22]:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{mag}} + \Delta S_{\text{elektronisch}} + \Delta S_{\text{Gitter}} \quad (2.4)$$

In einem klassischen Para- oder Ferromagneten erhöht ein äußeres Magnetfeld die Ordnung und verringert dadurch die magnetische Entropie:

$$\Delta S_{\text{mag}} < 0 \quad (2.5)$$

Da für adiabatische Zustandsänderungen

$$dS_{\text{total}} \geq 0 \quad (2.6)$$

gilt, muss die Entropieänderung der Elektronen und des Gitters größer als Null werden

$$\Delta S_{\text{elektronisch}} + \Delta S_{\text{Gitter}} > 0 \quad . \quad (2.7)$$

Im adiabatischen Fall steigt dadurch die Temperatur des Festkörpers an [23]. Der magnetokalorische Effekt eines Ferromagneten wurde schon 1881 an Eisenproben beobachtet [24]. Um die Größe des magnetokalorischen Effekts zu bestimmen, wird bei massiven Proben die direkte Messung der Temperaturänderung im Magnetfeld angewendet werden. Insbesondere für die in dieser Arbeit untersuchten dünnen Schichten ist wegen der geringen Wärmekapazität eine indirekte Bestimmung über temperatur- und feldabhängige Messungen der magnetischen Polarisierung besser geeignet.

Die freie Enthalpie G hängt von den natürlichen Variablen T, p und H ab. Eine Maxwell-Relation von $G(T, p, H)$ lautet [22]:

$$\left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H} \right)_{p, H} = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_{p, H} \quad (2.8)$$

Die Änderung der magnetischen Entropie durch ein äußeres Magnetfeld H_{ext} erhält man durch Integration im isobaren und isothermen Fall ($dp = dT = 0$):

$$\Delta S_{\text{mag}}(T, H_{\text{ext}}) = \frac{1}{\mu_0} \int_0^{H_{\text{ext}}} \left(\frac{\partial J(T, H)}{\partial T} \right)_{p, H} dH \quad (2.9)$$

$|\Delta S_{\text{mag}}|$ wird groß, wenn $|(\partial M / \partial T)_{p, H}|$ groß wird. Das ist in der Nähe von magnetischen oder magnetostrukturellen Phasenumwandlungen 1. oder 2. Ordnung der Fall. Massives Ni-Co-Mn-In zeigt in der Nähe seiner martensitischen Umwandlungen mit bis zu $20 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ (bei 355 K, 5 T) [25] ähnlich hohe Entropieänderungen wie die riesenmagnetokalorische Seltenerd-Verbindung $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ in der Nähe ihrer Curie-Temperatur, deren Entropieänderung $-18,5 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ bei 280 K in 5 T beträgt [26]. Da die Magnetisierung bei Ni-Co-Mn-In durch die martensitische Umwandlung mit steigender Temperatur

ansteigt, die magnetische Entropieänderung nach Gleichung (2.9) also positiv ist, beobachtet man einen inversen MKE, während bei den Seltenerd-Verbindungen in der Nähe der Curie-Temperatur der normale MKE auftritt.

In dieser Arbeit wurde die zweidimensionale Funktion $J(T, H)$ in 2.9 durch isotherme Polarisationsmessungen bei einer endlichen Zahl von Temperaturen T_i approximiert [22]:

$$\Delta S \left(\frac{T_{i+1} - T_i}{2}, H_{\text{ext}} \right) = \frac{1}{T_{i+1} - T_i} \int_0^{H_{\text{ext}}} [J(T_{i+1}, H) - J(T_i, H)] dH \quad (2.10)$$

Bei vollständig reversiblen metamagnetischen Transformationen liefert diese Auswertung ähnliche Ergebnisse wie direkte Messmethoden [27]. Abhängig von der Hysterese und dem maximalen Magnetfeld sind diese Transformationen aber nicht immer reversibel. Um vollständig mit direkten Methoden vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, muss man vor jeder $J(H)$ -Kurve erneut durch Unterkühlen den martensitischen Ausgangszustand einstellen. Liu et al. konnten zeigen, dass in Ni-Co-Mn-In mit irreversiblen metamagnetischen Umwandlungen eine fortlaufende Messung von $J(H)$ in kleinen Temperaturschritten von 3 K ohne Unterkühlen zu einer Verschiebung des Maximums von ΔS um +8 K im Vergleich zum Verfahren mit Unterkühlen führt [15]. In dieser Arbeit wurde daher auf das Unterkühlen vor jeder Messkurve verzichtet.

2.3 Struktur epitaktischer Heusler-Schichten

2.3.1 Begriff der Heteroepitaxie

Wächst eine Schicht eines kristallinen Materials mit fester Orientierungsbeziehung zu ihrem kristallinen Substrat auf, dann nennt man dieses Wachstum epitaktisch. Im Fall der Heteroepitaxie haben Schicht und Substrat eine unterschiedliche Zusammensetzung oder Struktur. Die Orientierungsbeziehung stellt sich häufig so ein, dass die Verzerrung der Schicht minimal wird. Diese Verzerrung wird durch die kristallographische Fehlanpassung f beschrieben:

$$f = \frac{a_0(\text{Substrat}) - a_0(\text{Schicht})}{a_0(\text{Schicht})} \quad (2.11)$$

Dabei sind $a_0(\text{Substrat})$ und $a_0(\text{Schicht})$ die Gleichgewichts-Gitterparameter der beteiligten Kristalle. Die Orientierungsbeziehung oder Epitaxiebeziehung zwischen Schicht und Substrat wird unter Benutzung von Miller'schen Indizes in der Form

$$(HKL)[UVW] \parallel (hkl)[uvw]$$

angegeben. Die Netzebene (HKL) der Schicht ist parallel zur Netzebene (hkl) des Substrats und in dieser Ebene ist die Richtung $[UVW]$ der Schicht ist parallel zur Richtung $[uvw]$ des Substrats.

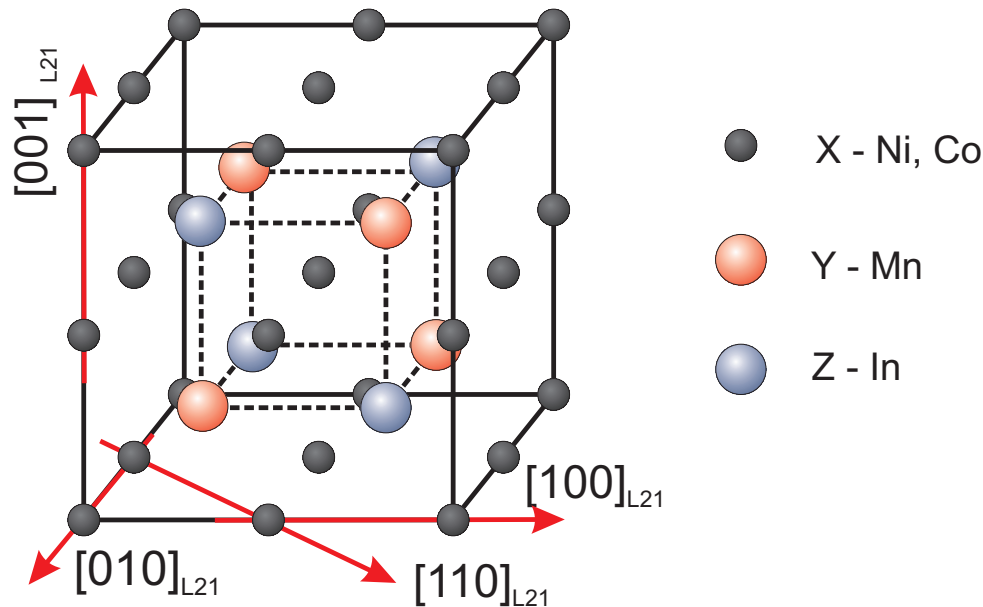


Abb. 2.2: Einheitszelle des maximal chemisch geordneten $(\text{Ni,Co})_2\text{MnIn}$ Systems in L_{21} -Notation [28]. Die Vorlage für diese Grafik wurde von S. Kaufmann erstellt [31].

2.3.2 Die Heusler-Struktur

Ni-Co-Mn-In ist eine Heusler-Legierung. Diese kristallisieren in einer kubischen Struktur, die man als vier verschachtelte kfcz-Gitter beschreiben kann, die jeweils um ein Viertel der Raumdiagonale der kubischen Einheitszelle gegeneinander verschoben sind [28]. Die L_{21} -Einheitszelle des $(\text{Ni,Co})_2\text{MnIn}$ -Systems ist in Abb. 2.2 dargestellt. Nickel besetzt zwei der kfcz-Gitter, die als gemeinsames Untergitter X bezeichnet werden. Bei der Substitution von Nickel durch Cobalt werden vermutlich auch Nickelplätze besetzt, genaue Untersuchungen existieren dazu aber nicht. Mangan besetzt das Untergitter Y, Indium das Untergitter Z [4, 29]. Tritt eine statistische Unordnung zwischen Y- und Z-Gitter auf, so spricht man von der B2-Struktur, die in $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36,7}\text{In}_{13,3}$ bei Temperaturen oberhalb von 896 K auftritt [30]. Sind alle drei Untergitter statistisch besetzt, kann man die Struktur als einfaches krz-Gitter beschreiben.

2.3.3 Martensitische Phasen und Konzept des adaptiven Martensits

Durch die martensitische Transformation wird die kubische Heusler-Zelle in Ni-Co-Mn-In zu einer tetragonalen Zelle verzerrt. Für diesen sogenannten nichtmodulierten Martensit (NM) ist $a_{\text{NM}} = b_{\text{NM}} < c_{\text{NM}}$. Das c/a -Verhältnis (tetragonale Verzerrung) beträgt bis zu 1,25. Da die kubische und die tetragonale Zelle an der Phasengrenze zwischen Austenit und Martensit (Habitusebene) nicht ohne starke Verzerrung des Martensits zusammenpassen, wird die elastische Energie des Martensits sehr hoch. Im Kristall bilden sich zur Verringerung der elastischen Energie Zwillingsgrenzen, die Varianten unterschiedlicher

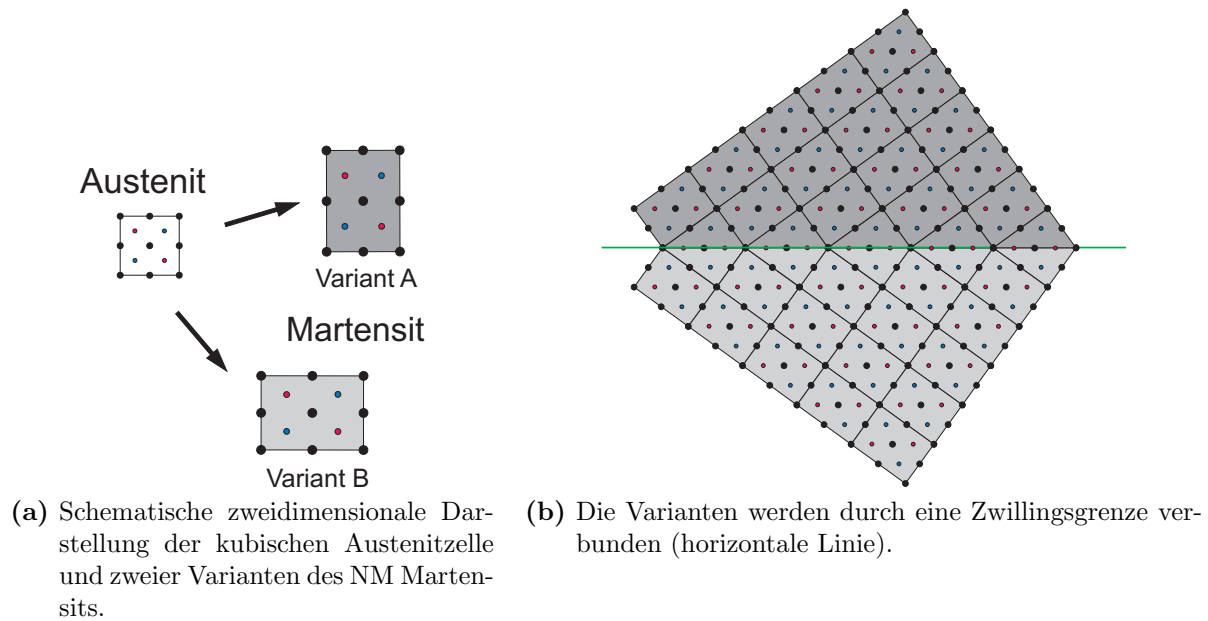


Abb. 2.3

Orientierung verbinden (Abb. 2.3). Das verzwilligte Gefüge ist die Ursache für viele mechanische Eigenschaften martensitischer Materialien. In Ni-Mn-Ga beispielsweise sind einige Arten von Zwillingsgrenzen hochbeweglich, wodurch eine magnetfeldinduzierte Reorientierung (MIR) der Varianten möglich wird [1]. Der nichtmodulierte Martensit tritt in zwei grundsätzlich verschiedenen Ausprägungen auf:

Makroskopischer NM Hier liegt der NM in makroskopischen Varianten vor, d.h. die Dichte der Zwillingsgrenzen ist gering. Dieser Zustand entspricht liegt nahe am thermodynamischen Gleichgewicht ohne Randbedingungen.

Nanoverzwilligter NM (Modulierter Martensit) Unter äußeren Randbedingungen, die eine starke elastische Verzerrung der NM-Zelle erzwingen, ist es für den NM energetisch günstiger, in ein regelmäßiges nanoverzwilligtes Gefüge überzugehen. Diese Randbedingung ist an der Phasengrenze von Austenit und Martensit gegeben (Habitusebene) [32, 18]. Das Gefüge wird als modulierter Martensit bezeichnet. In epitaktischen Schichten kann die Habitusebene durch das Substrat stabilisiert werden [18], während sie z.B. in Einkristallen nach der vollständigen Umwandlung verschwindet. Fällt die äußere Randbedingung weg, kann der modulierte Martensit trotzdem weiter existieren, weil zum Auslöchen der Zwillingsgrenzen eine Aktivierungsenergie notwendig ist. In der Literatur wird er deshalb häufig als eigenständige, metastabile Phase betrachtet. Tatsächlich ist er die gleiche Phase wie der NM in einer eigenen Gefügeausprägung [32]. In Abb. 2.4 ist beispielhaft ein Gitter aus NM-Zellen (grau) mit NM-Zwillingsgrenzen nach abwechselnd zwei (d_1) und fünf (d_2) Atomlagen dargestellt (nach einer Vorlage von S. Kaufmann [18]). Da durch die chemische Ordnung der Heusler-Zelle das Gitter eine Periodizität von 14 Atomlagen hat, wird dieses nanoverzwilligte NM-Gefüge als 14M Martensit (14M) bezeichnet. In

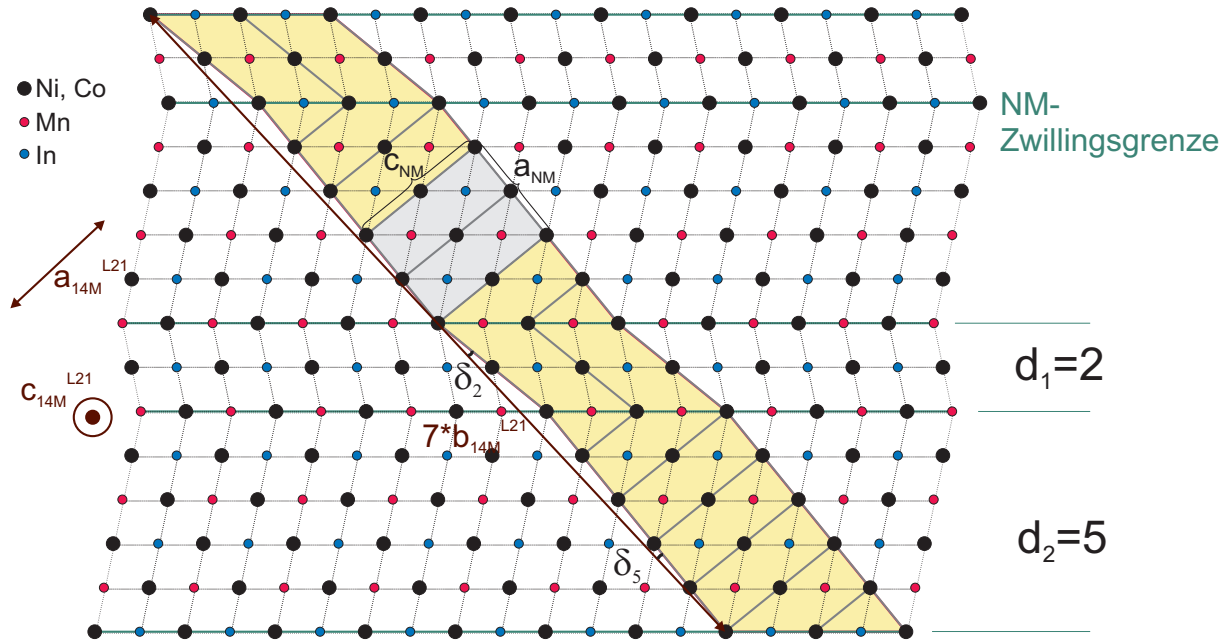


Abb. 2.4: Zusammenhang zwischen der Einheitszelle des nichtmodulierten und des 14M Martensits (nach einer Vorlage von S. Kaufmann [18]).

Ni-Co-Mn-In wurden neben 14M auch 10M ($d_1 = 2$, $d_2 = 3$) [4] und 6M ($d_1 = 2$, $d_2 = 1$) [4] beobachtet.

Man kann im modulierten Martensit eine neue Einheitszelle definieren. In dieser Arbeit wird dazu die von der kubischen Austenitzelle abgeleitete $L2_1$ -Notation verwendet (gelb hinterlegt). Diese 14M-Zelle enthält die NM-Zelle des NM vollständig (grau hinterlegt). Sie ist leicht monoklin, wird aber häufig in der orthorombischen Näherung betrachtet. Nach dem Konzept des adaptiven Martensits von Khachaturyan et al. [32] können die Gitterparameter eines modulierten Martensits aus den Gitterparametern des NM berechnet werden. Dazu wird in dieser Arbeit die Berechnungsvorschrift von Kaufmann [31] verwendet:

$$a_{14M}^{L2_1} = \frac{\sqrt{(d_1 a_{NM})^2 + (d_2 c_{NM})^2 + 2d_1 d_2 a_{NM} c_{NM} \cdot \sin(2 \tan^{-1}(\frac{c_{NM}}{a_{NM}}))}}{d_1 + d_2} \quad (2.a)$$

$$b_{14M}^{L2_1} = \frac{\sqrt{(d_2 a_{NM})^2 + (d_1 c_{NM})^2 + 2d_1 d_2 a_{NM} c_{NM} \cdot \sin(2 \tan^{-1}(\frac{c_{NM}}{a_{NM}}))}}{d_1 + d_2} \quad (2.b)$$

$$c_{14M}^{L2_1} = a_{NM} \quad (2.c)$$

In einer epitaktischen Schicht hindert das im Vergleich zu Ni-Co-Mn-In sehr starre Substrat immer etwas Restaustenit an der martensitischen Umwandlung. Dadurch ist in der Schicht immer eine Habitusebene, und damit die äußere Randbedingung für den modulierten Martensit, vorhanden. Mit zunehmender Entfernung vom Substrat werden aber Zwillingsgrenzen ausgelöscht. In der Schicht können deswegen makroskopischer NM und

modulierter Martensit nebeneinander existieren [31]. Da der Martensit sich durch die Modulation an die Habitusebene anpasst, um seine elastische Energie zu minimieren, wird er in der nanoverzwilligten Form auch als *adaptiver* Martensit bezeichnet.

2.3.4 Orientierung der martensitischen Varianten in epitaktischen Schichten

Der Austenit und das kubische einkristalline Substrat haben in epitaktischen Schichten eine feste Orientierungsbeziehung. Untersuchungen an epitaktischen Ni-Mn-Ga-Schichten mit der Epitaxiebeziehung

$$\text{Ni-Mn-Ga}(001)[100] \parallel \text{MgO}(001)[110]$$

haben gezeigt, dass auch bei tiefen Temperaturen in einer ansonsten martensitischen Schicht immer etwas Austenit am Substrat oder der Pufferschicht vorhanden ist [33]. An der Habitusebene tritt der modulierte Martensit auf (siehe Abs. 2.3.3), der näherungsweise durch eine orthorhombische Einheitszelle beschrieben werden kann. Die Habitusebene ist ungefähr parallel zur (101)-Ebene des Martensits, also nicht parallel zum Substrat. Thomas et al. [34] haben für das gleiche System durch Anwendung der aus der Wechsler-Lieberman-Reed-Theorie folgenden Transformationsmatrix [35, 36] die mögliche Orientierung der Varianten relativ zum Substrat berechnet. Die Varianten des 14M Martensits sind relativ zur Substratnormale um $2,7^\circ$ Grad verkippt und um $3,7^\circ$ verdreht.

Da makroskopische Varianten des NM Martensits allein durch die Auslöschung von Zwillingsgrenzen im nanoverzwilligten 14M Martensit entstehen können, existiert eine feste Orientierungsbeziehung zwischen den makroskopischen NM Varianten und den 14M Varianten, die Kaufmann et al. [18] in epitaktischem Ni-Mn-Ga zeigen konnten. Dies war ein weiterer Nachweis des adaptiven Konzepts.

Insgesamt gibt es in epitaktischen Schichten also eine feste Orientierungsbeziehung zwischen Substrat, Austenit, 14M Martensit und den makroskopischen NM Varianten.

2.4 Einfluss von Zusammensetzung und Ordnung auf die martensitische Umwandlung

Ni-Co-Mn-In gehört als Heusler-Legierung zur Klasse der Hume-Rothery-Legierungen. In diesen Legierungen ist die Phaseneinstellung von der Zahl der freien Elektronen pro Atom (e/a -Verhältnis) und damit von der Größe der Fermikugel relativ zur ersten Brillouinzone abhängig [19]. Aus den atomaren Konzentrationen $n_i[at. \%$] und der Zahl der Valenzelek-

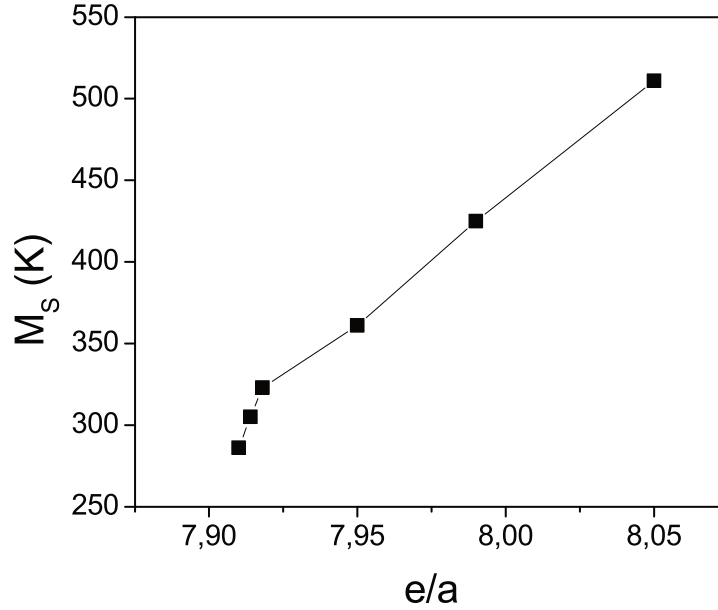


Abb. 2.5: Martensit-Starttemperatur M_S als Funktion des e/a - Verhältnisses für Ni-Co-Mn-In [4]

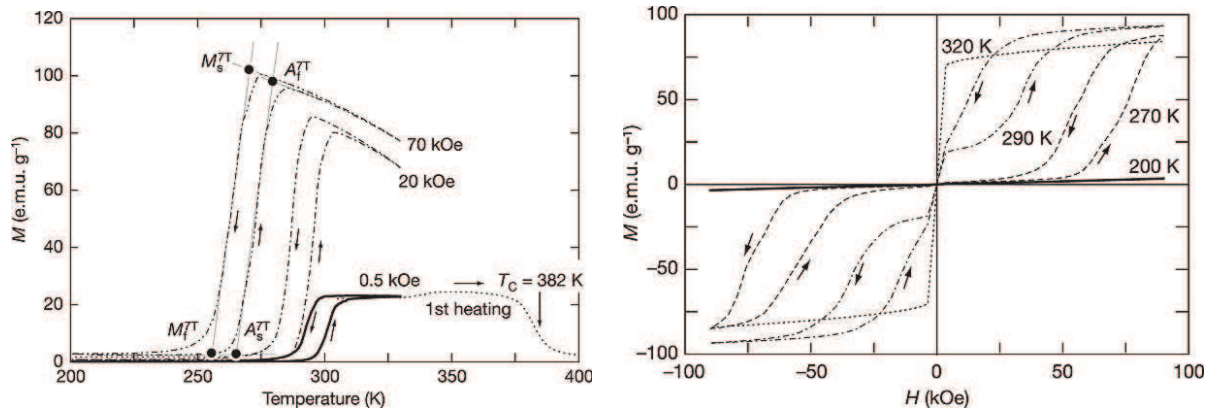
tronen e_i der Legierungselemente berechnet sich das e/a -Verhältnis als

$$\frac{e}{a} = \frac{n_{\text{Ni}}[\text{at.}\%]e_{\text{Ni}} + n_{\text{Co}}[\text{at.}\%]e_{\text{Co}} + n_{\text{Mn}}[\text{at.}\%]e_{\text{Mn}} + n_{\text{In}}[\text{at.}\%]e_{\text{In}}}{100} \quad (2.12)$$

$$= \frac{n_{\text{Ni}}[\text{at.}\%] \cdot 10 + n_{\text{Co}}[\text{at.}\%] \cdot 9 + n_{\text{Mn}}[\text{at.}\%] \cdot 7 + n_{\text{In}}[\text{at.}\%] \cdot 3}{100} \quad (2.13)$$

In Abb. 2.5 ist M_S aus einer Serie von Ito et al. [4] als Funktion des e/a -Verhältnisses für polykristallines Ni-Co-Mn-In aufgetragen. Die Martensit-Starttemperatur hängt ungefähr linear vom e/a -Verhältnis ab. Für $e/a < 7,85$ wandeln die Proben nicht in den Martensit um. Bei $e/a = 7,91$ findet eine Umwandlung in der Nähe von Raumtemperatur statt.

Neben der Zusammensetzung hat die Wärmebehandlung einen Einfluss auf die Umwandlungstemperatur. Ito und Mitarbeiter konnten durch Elektronenbeugung an polykristallinem Ni-Co-Mn-In zeigen, dass durch gezielte Wärmebehandlung der Grad der $L2_1$ -Ordnung erhöht werden kann [30]. Sie wiesen nach, dass außer der $L2_1$ -geordneten Phase auch eine nur teilweise geordnete B2-Phase martensitisch umwandelt. M_S liegt in diesem Fall 80 K höher als bei der Umwandlung aus der $L2_1$ -Phase. Die B2-Phase wurde konserviert, indem die Probe bei einer Temperatur oberhalb der B2/ $L2_1$ Ordnungstemperatur von 896 K ausgelagert und anschließend abgeschreckt wurde. Der Einfluss der Wärmebehandlungen auf die Umwandlungstemperatur von Ni-Mn-In wurde ebenfalls von Kustov et al. untersucht [37]. Für eine bei 1073 K ausgelagerte und danach abgeschreckte Probe ist $M_S = 333$ K, die an einer bei ebenfalls 1073 K ausgelagerten und danach langsam abgekühlten Proben gemessene M_S liegt 50 K darunter.



- (a) Magnetisierung eines $\text{Ni}_{45,0}\text{Co}_{5,0}\text{Mn}_{36,6}\text{In}_{13,4}$ Einkristalls als Funktion der Temperatur in äußeren Magnetfeldern von 7 T, 2 T und 0,5 T (10 kOe = 1 T). Die Pfeile zeigen die Richtung der Temperaturänderung an [10].
- (b) Magnetisierung als Funktion des externen Magnetfelds bei verschiedenen Temperaturen. Die Pfeile markieren die Richtung der Feldänderung.

Abb. 2.6

2.5 Magnetische Eigenschaften von Ni-Co-Mn-In

In diesem Abschnitt werden die aus der Literatur bekannten magnetischen Eigenschaften des Ni-Co-Mn-In vorgestellt, die später als Grundlage für den Vergleich mit den Eigenschaften epitaktischer Schichten dienen.

2.5.1 Metamagnetische Transformationen in massivem Ni-Co-Mn-In

In diesem Abschnitt soll die von Kainuma et al. [10] experimentell beobachteten thermisch induzierte martensitische Transformation und die magnetisch induzierten Transformation in massiven $\text{Ni}_{45,0}\text{Co}_{5,0}\text{Mn}_{36,6}\text{In}_{13,4}$ vorgestellt werden. Die experimentellen Befunde bestätigen das thermodynamische Modell für die martensitische Transformation (Abs. 2.1). In dieser Arbeit werden die gleichen Experimente an dünnen Schichten durchgeführt und qualitativ mit den in diesem Abschnitt beschriebenen Ergebnissen an massiven Proben verglichen. Die magnetischen Eigenschaften von Austenit und Martensit in Ni-Co-Mn-In werden detaillierter im nächsten Abschnitt beschrieben.

Die Magnetisierung des Kristalls beträgt in einem moderaten Magnetfeld von 0,5 T im Austenit unterhalb der Curie-Temperatur ($T_C = 382$ K) etwa 20 emu/g , das entspricht einer magnetischen Polarisation $J = 0,2$ T. Unterhalb von 295 K setzt die martensitische Transformation ein. Dadurch fällt die Magnetisierung innerhalb eines Temperaturintervalls von etwa 10 K auf beinahe 0. Diese Magnetisierung steigt beim weiteren Abkühlen im gezeigten Temperaturbereich bis 200 K nicht wieder an. Beim erneuten Aufheizen setzt die Rücktransformation bei 300 K ein. Die Hin- und Rücktransformation erfolgt also mit einer Hysterese von etwa 5 K. In höheren Magnetfeldern ist der Verlauf der Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur qualitativ gleich. Die maximale Magnetisierung beträgt

bis zu 100 emu/g (entspricht $J = 1 \text{ T}$) bei 7 T. Die martensitische Transformation setzt, entsprechend dem in Abschnitt 2.1 vorgestellten Modell, mit zunehmendem Magnetfeld bei immer tieferen Temperaturen ein.

Komplementär wurde in der Arbeit von Kainuma et al. der Phasenübergang in Abhängigkeit vom externen Magnetfeld bei verschiedenen Temperaturen zu untersucht (Abb. 2.6)b. Bei 200 K ist auch im Feld von 9 T nur eine kleiner Magnetisierung messbar, der Kristall verhält sich wie ein Paramagnet. Bei 270 K zeigt die Magnetisierung bis etwa 5 T ebenfalls paramagnetisches Verhalten. Danach steigt sie stark an, weil das Magnetfeld die Transformation in den Austenit induziert. Bei 9 T beträgt sie etwa 80 emu/g . Wird das Magnetfeld wieder reduziert, so erfolgt die Rücktransformation mit einer Hysterese von etwa 2 T. Dies ist wird als magnetfeldinduzierte Transformation in den Austenit (MIA) bezeichnet. Transformationen, bei denen ein Magnetfeld eine Phase höherer Polarisation erzeugt, nennt man metamagnetisch. Gegenüber anderen Systemen mit einem metamagnetischen Übergang, wie z.B. Fe-Rh, in denen ein äußeres Feld einen rein magnetischen Phasenübergang von antiferro- zu ferromagnetisch induziert [38], ist die magnetische Transformation in Ni-(Co)-Mn-In mit einer strukturellen Transformation verbunden [9].

2.5.2 Magnetische Eigenschaften des Austenits und des Martensits

In Ni-(Co)-Mn-X-Legierungen (X=Ga, In, Sn, Sb) wird die magnetische Ordnung von der Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida-Wechselwirkung (RKKY-Wechselwirkung) der lokalisierter magnetischen Momente des Mangan hervorgerufen [29]. Deshalb sind in diesen Legierungen strukturelle Übergänge häufig mit einer grundsätzlichen Änderung der magnetischen Eigenschaften verbunden. Bei hohen Temperaturen sind Ni-Mn-In und Ni-Co-Mn-In paramagnetisch, die Curie-Temperatur des Austenits von $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{In}_y$ liegt in der Nähe von 300 K für $x = 0$, 370 K für $x = 5$ und 410 K für $x = 7,5$ [4]. Die Substitution von Nickel durch Cobalt führt also zu einer höheren Curie-Temperatur. Der Austenit ist bis zur martensitischen Transformation ferromagnetisch. Die martensitische Transformation ist in Ni-(Co)-Mn-In mit einem starken Rückgang der Magnetisierung verbunden, in $\text{Ni}_{45,0}\text{Co}_{5,0}\text{Mn}_{36,6}\text{In}_{13,4}$ ist sie im Magnetfeld von 7 T bei 200 K kleiner als 3 emu/g (siehe Abb. 2.6). Bei tieferen Temperaturen steigt die Magnetisierung des Martensits aber an [29, 9, 14]. Durch Mössbauer-Spektroskopie kommen Khovaylo et al. [29] zu dem Ergebnis, dass der Martensit in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34,3}^{57}\text{Fe}_{0,5}\text{In}_{15,2}$ ¹ unterhalb der Martensit-Starttemperatur $M_S = 290 \text{ K}$ paramagnetisch ist und unterhalb von 162 K in einen magnetisch geordneten Zustand übergeht (Abb. 2.7). In massivem $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ wurde von beobachtet, dass die Übergangstemperatur in den magnetisch geordneten Martensit T_C^A mit M_F zusammenfällt [9]. Khovaylo et al. [29] vermuten die Koexistenz von ferro- und antiferromagnetisch geordneten Clustern. Wang et al. [39] und Pathak et al. [40] haben für

¹Der geringe Anteil des Eisenisotops ^{57}Fe ist zur Durchführung der Mössbauer-Spektroskopie notwendig.

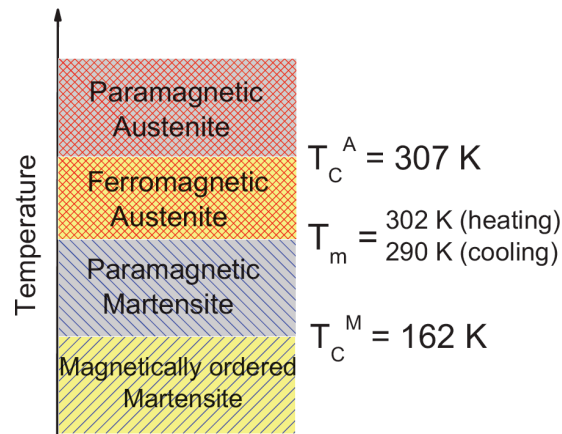


Abb. 2.7: Schematisches magnetisches Phasendiagramm von $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34,3}^{57}\text{Fe}_{0,5}\text{In}_{15,2}$ [29]

das Material unterhalb von 100 K einen intrinsischen Exchange-Bias-Effekt nachgewiesen.

2.6 Der Exchange-Bias-Effekt

An der Grenzfläche zwischen einem Ferromagneten (FM) und einem Antiferromagneten (AF) kann es zu einer unidirektionalen Austauschkopplung kommen. Kühlt man ein FM/AF-Schichtsystem bei einem zur Sättigung des FM ausreichenden, parallel zur Grenzfläche anliegenden Magnetfeld auf eine Temperatur unterhalb der Néel-Temperatur T_N des AF ab, dann richten sich die magnetischen Momente des AF in der Nähe der Grenzfläche parallel zu denen des Ferromagneten aus. Die restlichen Momente im AF ordnen sich so an, dass die Nettomagnetisierung des AF Null wird. Die magnetischen Momente des FM in der Nähe der Grenzfläche sind jetzt an die des AF gekoppelt und deshalb schwerer umzumagnetisieren als die anderen Momente im FM. Dadurch ist die Hysteresekurve des Ferromagneten entlang der Feldachse verschoben [41]. Bezeichnet man die Schnittpunkte der Hysteresekurve mit der Feldachse als H_{C1} und H_{C2} , dann ist das Austausch-Feld H_{EB} definiert als [42]

$$H_{EB} = -\frac{H_{C1} + H_{C2}}{2} \quad (2.14)$$

Das Phänomen wird als Exchange-Bias-Effekt bezeichnet und wurde erstmals in oxidierten Co-Partikeln beobachtet [43]. In dünnen Schichten oder Partikeln verschwindet die Austauschkopplung häufig schon bei der Blocking-Temperatur T_B weit unterhalb von T_N . Dies ist dann der Fall, wenn die Schichtdicke oder die Partikelgröße des AF einen kritischen Wert unterschreiten [42]. Außerdem muss die Grenzfläche eine Kopplung zwischen FM und AF zulassen. In dieser Arbeit soll der Exchange-Bias-Effekt verwendet werden, um magnetische Ordnung im schwachmagnetischen Martensit nachzuweisen. Dazu wurde untersucht, ob an der Grenzfläche zwischen dem Martensit und einer weichmagnetischen Schicht der Exchange-Bias-Effekt auftritt.

3 Experimentelle Methoden

In diesem Teil werden die verwendeten physikalischen Herstellungs- und Untersuchungsmethoden vorgestellt.

3.1 Schichtherstellung

Es wurden epitaktische Ni-Co-Mn-In-Schichten auf einkristallinem Magnesiumoxid mit einer Chrompufferschicht abgeschieden.

3.1.1 Schichtarchitektur

Als Schichtsubstrate wurden einkristallines Magnesiumoxid benutzt. Die Kantenlänge der quaderförmigen Substrate beträgt 1 cm, die Dicke 150 μm . Die Kanten des Substrats sind die $\{100\}$ -Richtungen der kubischen MgO-Einheitszelle, die Oberfläche ist daher die (100)-Ebene. Zuerst wurde eine 20 nm dicke Chrom-Bufferschicht abgeschieden. Vorversuche haben gezeigt, dass Ni-Co-Mn-In auf Chrom besser benetzt als direkt auf MgO. Chrom lässt sich gut selektiv ätzen, dadurch wird prinzipiell die Herstellung freistehender Schichten möglich, was für Aktoranwendung dünner Schichten vorteilhaft ist [13]. Schließlich wurde die 300 nm dicke Ni-Co-Mn-In-Schicht abgeschieden.

Für die Untersuchung des Exchange-Bias-Effekts wurde für eine einzelne Probe auf die Ni-Co-Mn-Schicht eine 100 nm dicke $\text{Fe}_{30}\text{Pd}_{70}$ -Schicht abgeschieden.

3.1.2 DC-Magnetronsputterdeposition

Die Schichten wurden durch Magnetron-Sputterdeposition, einem physikalischen Dampfabscheidungsverfahren, hergestellt.

Abscheideprozess

Vor Beginn des Abscheideprozesses wird in einer Vakuumkammer ein Druck von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar bei Raumtemperatur eingestellt. Das Substrat ist dann auf einer Zeitskala von ≈ 1000 s nicht mit Fremdmolekülen (z.B. H_2O) bedeckt [44]. Epitaktisches Wachstum und Haftung der Schicht werden dadurch verbessert. Gleichzeitig ist die Zahl der Sauerstoffmoleküle gering, so dass während der Abscheidung keine Oxidation stattfinden kann.

In die Vakuumkammer wird Argon bei einem Druck von $3 \cdot 10^{-3}$ mbar eingeleitet. Zwischen dem als Kathode geschalteten Ausgangsmaterial (im folgenden als Target bezeichnet) und einer wenige Millimeter entfernten Anode wird eine Spannung von einigen 100 V angelegt (Abbildung 3.1). Dadurch werden Argonatome ionisiert. Die freiwerdenden

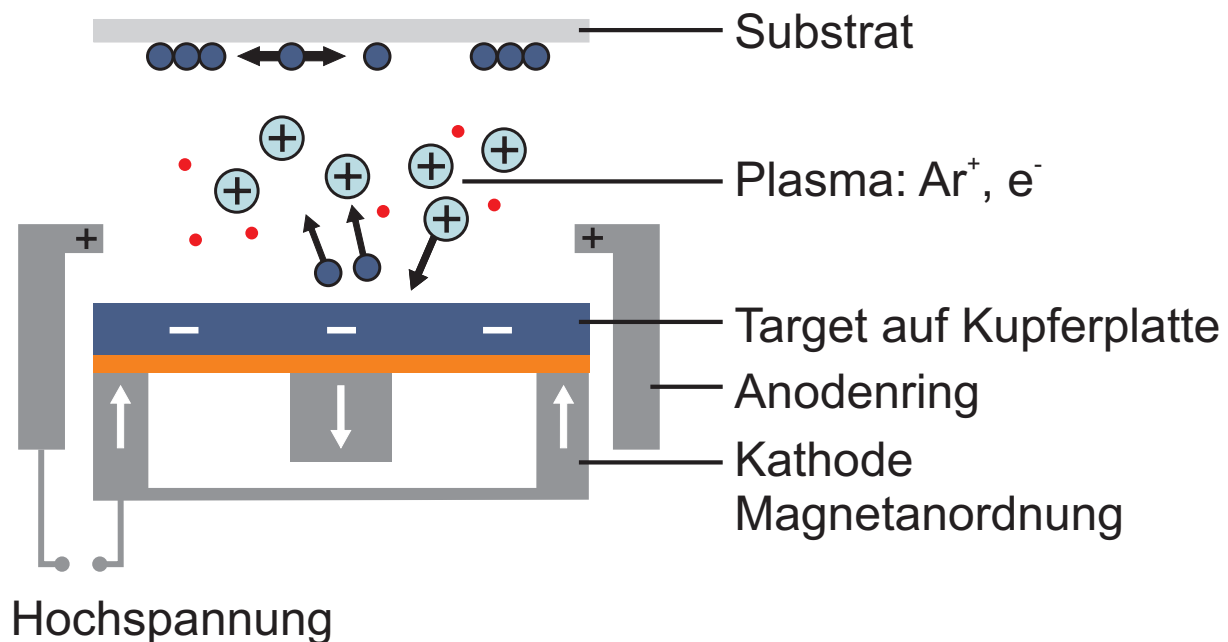


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Aufbaus zur DC-Magnetron-Sputterbeschichtung.

Elektronen werden von Target weg beschleunigt, bewegen sich aber durch die Wirkung der Lorentzkraft im Streufeld des Magnetsystems auf engen Spiralbahnen. Die Elektronen ionisieren dabei mit hoher Wahrscheinlichkeit weitere Argonatome. Ist die Stoßrate groß genug, entsteht ein sichtbar leuchtendes Plasma. Die Ionen werden zum Target hin beschleunigt. Weil ihre kinetische Energie deutlich höher ist als die Bindungsenergie der Atome im Target, werden Targetatome herausgelöst - das Target wird „zerstäubt“ (engl. *to sputter*). Die Zahl herausgelöster Targetatome je Argonion wird als Sputterausbeute bezeichnet und hängt stark von den Atomsorten ab. Die freien Atome schlagen sich auf einem in den Bereich des Plasma gebrachten Substrat nieder. Um die Kristallisation der gewünschten Struktur und die chemische Ordnung einzustellen, wird das Substrat geheizt. Zum „Zünden“ des Plasmas - d.h. dem Erreichen einer hohen Stoßrate zwischen Elektronen und Argonatomen und damit einer hohen Sputterrate - muss die magnetische Feldstärke oberhalb des Targets noch groß genug sein. Beim Sputtern von ferromagnetischem Material erfolgt ein Feldschluß im Target, welches deshalb viel dünner sein muss als bei nicht-ferromagnetischen Metallen. Zur mechanischen Stabilität und dem Schutz der Kathode gegen Durchsputtern wurden die Targets auf Kupferplatten (≈ 1 bis 3 mm) befestigt - mit wachsendem Abstand zwischen Magnetsystem und Target wird das Streufeld schwächer und ein Zünden unwahrscheinlicher. Die Dicke der Kupferplatte hat einen Einfluß auf die Schichtzusammensetzung [45].

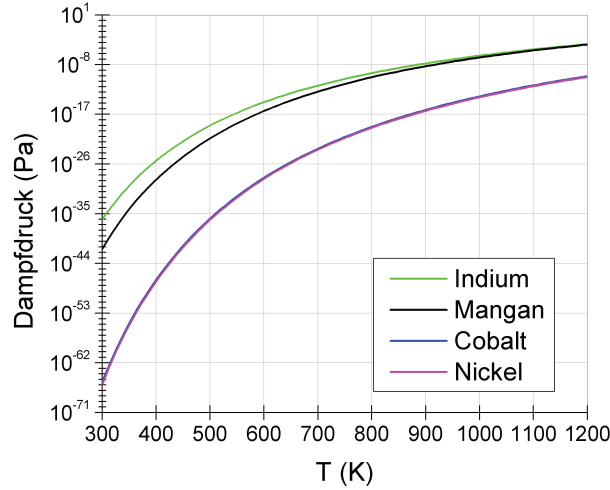


Abb. 3.2: Dampfdruck der verwendeten Elemente als Funktion der Temperatur [46]

Neben der Abscheidetemperatur sind die frei wählbaren Sputterparameter der Argondruck, die elektrische Leistung des Plasmas und der Target-Substratabstand. Diese wurden in Vorversuchen auf eine möglichst hohe Rate eingestellt.

Einfluss der Abscheideparameter auf die Zusammensetzung

Die Zusammensetzung der deponierten Schicht ist im allgemeinen nicht mit der Zusammensetzung des Targets identisch, sondern vielmehr von den Prozessparametern abhängig. Da der Dampfdruck der verwendeten Elemente exponentiell von der Temperatur abhängt, werden die verschiedenen Atomsorten vermutlich unterschiedlich stark von geheizten Substrat abdampfen (Abb. 3.2). Die Abdampfrate \dot{N} ist in Abhängigkeit vom Dampfdruck p_{Dampf} , dem Umgebungsdruck p , der Atommasse m und der Temperatur T durch die Hertz-Knudsen-Gleichung gegeben [44]

$$\dot{N} = \frac{p_{\text{Dampf}} - p}{m} \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \quad (3.1)$$

Indium und Mangan haben einen im Vergleich zu Nickel und Cobalt um viele Größenordnungen höheren Dampfdruck. Es wird erwartet, dass besonders der Anteil dieser Elemente in der Schicht im Vergleich zur Targetzusammensetzung zurückgeht.

Gleichzeitig ist mit einer Änderung der Zusammensetzung des Targets mit fortschreitender Benutzung (Targetalterung) zu rechnen. Das liegt daran, dass die Zahl der Targetatome, die von jedem auftreffenden Argonion herausgelöst werden, die sogenannte Sputterausbeute γ , auf nicht-triviale Weise vom verwendeten Sputtergas, der Ionenenergie, der Atommasse und der Bindung des Targetatoms abhängig ist. Die Sputterausbeute des Indium ist groß im Vergleich zur Sputterausbeute der übrigen verwendeten Elemente (siehe Tab. 3.1). Frankenthal et al. [50] haben experimentell nachgewiesen, dass sich in binär legierten Targets bei der Sputterdeposition das Element mit der niedrigsten Sputterausbeute in der Oberflächenschicht des Targets anreichert.

Tab. 3.1: Sputterausbeute von Ni, Co [47], Mn [48] und In [49] beim Beschuss mit Ar^+ -Ionen mit einer kinetischen Energie von 1 keV

Element	Sputterausbeute γ
Ni	1,5
Co	1,5
Mn	≈ 1
In	5,0

3.2 Bestimmung der Zusammensetzung durch energiedispersive Röntgenspektroskopie im REM

Die Zusammensetzung der Schichten wurde im Rasterelektronenmikroskop mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) bestimmt. Ein Elektronenstrahl mit einer Energie von 20 keV trifft auf die Probe. Diese Elektronen erfahren eine Coulomb-Wechselwirkung mit den Atomkernen und den Elektronen der Atomhüllen. Die Elektronen werden durch die Wechselwirkung abgebremst und es wird Röntgenstrahlung mit einem kontinuierlichen Energiespektrum, der Bremsstrahlung, erzeugt. Außerdem gehen Elektronen der Atomhülle auf höhere Energieniveaus über. Kehren die Elektronen wieder in den Grundzustand zurück, werden Röntgenquanten definierter Energien frei, die sich aus den erlaubten Übergängen im Termschema ergeben und deshalb für jedes Element eindeutig sind. Diese Strahlung erscheint im Spektrum als Reflex oberhalb des Bremsstrahlunguntergrunds. Durch Abgleich mit einer Datenbank kann aus den Intensitätsverhältnissen der charakteristischen Energien die Zusammensetzung der Probe bestimmt werden. Der Fehler der Messung liegt im verwendeten Philips SEM mit EDAX-System bei etwa 0,5%.

3.3 Einstellung der Schichtdicke

Die mittlere Schichtdicke wurde durch eine kalibrierte Ratenmessung (3.3.1) bestimmt. Zur Kalibrierung wurde die Rate \dot{d}_R mit einem Schwingquarz-Ratenmonitor an einem Ort in der Kammer gemessen, der konstruktionsbedingt vom Abscheideort abweicht. Anhand der Energieabhängigkeit der charakteristischen Röntgenstrahlung (3.3.2) wurde die Dicke d_S einer in der Zeit t_A bei Raumtemperatur hergestellten und damit glatten Schicht bestimmt. Das Verhältnis von tatsächlicher Rate \dot{d}_T und gemessener Rate \dot{d}_R ist der Tooling-Faktor T .

$$T = \frac{\dot{d}_t}{\dot{d}_R} = \frac{d_S}{\dot{d}_R t_A} \quad (3.2)$$

Für jede Schichterstellung unter verschiedenen Parametern wurde dann nach einer Messung von \dot{d}_R im Ratenmonitor die tatsächliche Rate als $\dot{d}_t = T \cdot \dot{d}_R$ abgeschätzt und die Abscheidezeit t_A festgelegt.

Alle in dieser Arbeit untersuchten Schichten haben eine nominelle Schichtdicke von $d_S =$

300 nm.

3.3.1 Schwingquarz-Ratenmonitor

Die Ratenmessungen wurden mit einem Inficon XTM/2 Deposition Monitor durchgeführt. Dieses Gerät misst die Resonanzfrequenz eines piezoelektrisch angeregten Quarzkristalls, die von der Massenbelegung der Oberfläche abhängt.

3.3.2 Energieabhängigkeit der charakteristischen Röntgenstrahlung im REM

Die Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung ist von der Primärenergie der Elektronen abhängig. Für dünne Schichten ist das Anregungsvolumen in einer Dimension weiter ausgedehnt als die Probe und die Intensitätsverringering mit abnehmender Elektronenenergie zusätzlich von der Schichtdicke abhängig. Die Funktion $I(E)$ ermittelt man näherungsweise aus drei Messungen unterschiedlicher Primärenergie an der Schicht und an einem mehrere Millimeter dicken Standard. Aus dem Verhältnis $I(E)_{\text{Schicht}}/I(E)_{\text{Standard}}$ kann die Schichtdicke bestimmt werden. Diese Auswertung wurde mit der Software SAMx Stratagem 2.8 durchgeführt.

3.4 Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung an dünnen Schichten

Durch Beugung von Röntgenstrahlung am atomaren Gitter kann die Kristallstruktur bestimmt werden. Röntgenstrahlung wird von den verwendeten Metallen kaum abgeschwächt, in einer Schicht von 1 μm Dicke verliert die mit Röntgenröhren erzeugte Strahlung mit einer Energie um 10 keV weniger als 1% ihrer Intensität. Röntgenbeugung ist also eine integrale Strukturuntersuchungsmethode.

3.4.1 Beugungsbedingung

Fällt die Röntgenstrahlung als ebene Welle auf die Probe, so geht im kinematischen Modell der Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie von jedem Atom des Festkörpers eine Kugelwelle aus. Sind die Atome periodisch angeordnet, kann es zu konstruktiver Interferenz kommen, wenn die Gitterperiodizität parallel zum einfallenden Strahl ein Vielfaches der halben Wellenlänge ist. Die Strukturuntersuchungen wurden mit monochromatischer Strahlung der Wellenlänge λ durchgeführt. Für die quasi-einkristallinen epitaktischen Schichten ist die Beugungsbedingung nur unter wenigen Einstrahlwinkeln erfüllt.

3.4.2 Bragg-Brentano-Geometrie

Mit Röntgenbeugung in Bragg-Brentano-Geometrie werden die Abstände der Netzebenen bestimmt, die parallel zur Substratebene liegen. Strahlquelle und Detektor sind in einer Ebene senkrecht zur Schicht angeordnet, der Strahl trifft die Probe unter dem Glanzwinkel θ . Die Beugungsbedingung wird dann durch die Bragg-Gleichung

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.3)$$

$$d = \frac{1}{\sqrt{\left(\left(\frac{a}{h}\right)^2 + \left(\frac{b}{k}\right)^2 + \left(\frac{c}{l}\right)^2\right)}} \quad (3.4)$$

beschrieben, wobei d_{hkl} den Abstand zwischen den Ebenen mit den Miller-Indizes hkl bezeichnet und a , b und c die gewählten Gitterparameter in einem orthorombischen Gitter sind.

Die Reflexintensitäten werden nicht über dem Glanzwinkel θ sondern über den Winkel 2θ aufgetragen, den Primärstrahl und gebeugter Strahl einschließen. Wird bei einer Messung mit feststehender Quelle die Probe um den Winkel θ gekippt, muss der Detektor mit dem doppelten Winkel 2θ folgen. Röntgenbeugung in dieser Geometrie wird deshalb auch als $\theta - 2\theta$ -Messung bezeichnet. Die $\theta - 2\theta$ wurden in einem Philips-X'Pert-Diffraktometer mit Co-K α -Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 0.1789$ nm durchgeführt.

3.4.3 Überstruktureffekte und chemische Ordnung

Die Streubedingung sagt nur aus, wo die Beugungsreflexe im Diffraktogramm auftreten, aber nicht mit welcher Intensität. Die Intensitäten sind proportional zum Quadrat des Strukturfaktors F , der für die Heuslerstruktur von den durchschnittlichen atomaren Streufaktoren der Untergitter f_X , f_Y und f_Z abhängt. Man kann zeigen, dass die Strukturfaktoren lauten [28]:

$$h, k, l \text{ ungerade} \quad F(hkl) = 4 |f_Y - f_Z| \quad (3.5)$$

$$\frac{1}{2}(h + k + l) = 2n + 1 \quad F(hkl) = 4 |2f_X - (f_Y + f_Z)| \quad (3.6)$$

$$\frac{1}{2}(h + k + l) = 2n \quad F(hkl) = 4 |2f_X + (f_Y + f_Z)| \quad (3.7)$$

Die Reflexe zerfallen also in drei Klassen. Nur Reflexe, deren Millersche Indizes die Bedingung (3.7) erfüllen, sind fundamentale Reflexe, da die Summe aller durchschnittlichen atomaren Streufaktoren der Untergitter eingeht. Ni-Co-Mn-In ($\{400\}$) und ($\{220\}$) sind also die Netzebenen, für die fundamentale Reflexe auftreten.

Reflexe der Klasse (3.5) und (3.6) werden als Überstruktureffekte bezeichnet und hängen

von der Differenz zwischen den durchschnittlichen atomaren Streufaktoren der Untergitter ab. Ihre Intensität relativ zur Intensität der fundamentalen Reflexe ist daher ein Maß für die chemische Ordnung: Für eine vollständig zufällig besetzte Heuslerzelle sind 3.5 und 3.6 gleich 0, in der $L2_1$ -Ordnung maximal. Der atomare Streufaktor ist ungefähr proportional zur Kernladungszahl Z der Elemente [51]. Die atomaren Streufaktoren von Nickel ($Z = 28$), Cobalt ($Z = 27$) und Mangan ($Z = 25$) unterscheiden sich daher nur unwesentlich voneinander, aber deutlich von dem des Indium ($Z = 49$). Die Intensität der Überstrukturreflexe wird also hauptsächlich von der Anzahl und Anordnung der Indiumatome in der Elementarzelle bestimmt.

3.4.4 Vier-Kreis-Geometrie

Um Gitterabstände zu vermessen, die nicht parallel zur Substratnormalen sind, muss die Probe relativ zur Quellstrahl-Detektorstrahl-Ebene gekippt (Kippwinkel Ψ von 0° bis 90°) und um die Substratnormale gedreht werden (Drehwinkel Φ von 0° bis 360°). Messungen in dieser 4-Kreis-Geometrie wurden unter zwei Fragestellungen durchgeführt:

Welche Gitterabstände treten unter einem bestimmten Kipp/Rotationswinkel auf?

Wie im Abs. 2.3.4 beschrieben, sind dadurch die Netzebenen in den martensitischen Varianten relativ zum Austenit um wenige Grad verkippt und teilweise um 45° gedreht. In der Bragg-Brentano-Geometrie ($\psi = 0$) tragen sie kaum zur Intensität bei. Wiederholt man die Messung mit einem passenden Dreh- und Kippwinkel, kann man die Gitterkonstanten genau bestimmen.

Unter welchen Kipp- und Drehwinkeln treten Reflexe für eine bestimmte Gitterkonstante auf?

Bei dieser sogenannte Texturmessung stellt man einen festen Winkel 2θ und damit einen festen Netzebenenabstand ein. Dann rastert man die $\Phi - \Psi$ -Ebene ab. Dadurch stellt man die Lage der entsprechenden Netzebenen relativ zum Substratkoordinatensystem fest. Röntgenbeugung in 4-Kreis-Geometrie wurde in einem Philips-X'Pert-Diffraktometer mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 0.1541$ nm) durchgeführt. Um die bei dieser Wellenlänge gemessenen Diffraktogramme mit den bei $\lambda = 0.1789$ nm durchgeführten $\theta - 2\theta$ -Messungen zu vergleichen, wurde die 2θ -Achse aller mit Co-K α -Strahlung gemessener Diffraktogramme mit der aus Gleichung (3.3) folgenden Beziehung

$$2\theta_{Cu-K\alpha} = 2 \cdot \arcsin \left(\frac{\lambda_{Cu-K\alpha}}{\lambda_{Co-K\alpha}} \sin \frac{2\theta_{Co-K\alpha}}{2} \right) \quad (3.8)$$

auf Cu-K α Strahlung skaliert.

3.5 Gefügeabbildungen

3.5.1 Rasterelektronenmikroskopie

Im Rasterelektronenmikroskop wird die Mikrostruktur der Probenoberfläche abgebildet. Der abzubildende Probenausschnitt wurde mit auf 20 keV beschleunigten Elektronen abgerastert. Da die Wellenlänge der verwendeten Elektronen mit dieser Energie 8,6 pm beträgt und deutlich unterhalb der Lichtwellenlänge von 500 nm liegt, ist die von der Wellenlänge der Sondenteilchen bestimmte Auflösung eines Elektronenmikroskops deutlich größer als die eines Lichtmikroskops. Der Kontrast wurde mit zwei unterschiedlichen Detektoren erfasst. Die Aufnahmen wurden an einem Zeiss LEO Elektronenmikroskop erstellt.

Sekundärelektronendetektor

Durch die hochenergetischen Elektronen des Primärstrahls werden Sekundärelektronen aus der Probe herausgelöst. Ihre Energie ist mit etwa 50 eV viel kleiner als die der Primärelektronen und aufgrund dieser geringen Energie stammen sie aus den obersten Atomlagen der Probe. Sie werden durch ein auf +400 V positiv vorgespanntes Gitter zum Detektor hin beschleunigt. Das Sekundärelektronenbild liefert sehr guten Topografiekontrast, da aus Kanten und Ecken die meisten Elektronen emittiert werden.

Rückstreuelektronendetektor

Der Rückstreuelektronendetektor erfasst nur Elektronen, die elastisch zurückgestreut wurden. Sie stammen aus einem großen Anregungsvolumen ($r \approx 1 \mu\text{m}$). Die Ortsauflösung ist daher schlechter als beim Sekundärelektronendetektor. Die Rückstreuung ist aber stark vom chemischen Element, und, für die vorliegende Arbeit wichtiger, von der Kristallorientierung abhängig. Um einen hohen Orientierungskontrast zu erreichen, trifft der Primärstrahl mit einem Glanzwinkel von 70° auf die Probe. Mikrostrukturbilder im BSE-Kontrast wurden mit einem Oxford Instruments Nordlys II Forescatter Detector aufgenommen.

3.5.2 Rasterkraftmikroskopie

Die Schichttopographie wurde mit einem Digital Instruments Dimension 3100 Rasterkraftmikroskop (AFM) abgebildet und quantifiziert. Die Auflösung liegt in der x-y-Ebene im Nanometerbereich, entlang der z-Achse sogar darunter [52]. Das AFM wurde im „Tapping Mode“ [53] betrieben. Die Messspitze ist am Ende eines einseitig befestigten $125 \mu\text{m}$ langen Silizium-Biegebalkens befestigt, der zu einer Schwingung konstanter Amplitude nahe bei seiner Resonanzfrequenz angeregt wird. Die Spitze wird in die Nähe der Probenoberfläche gebracht. Bei einer Entfernung von unter 10 nm sind die van-der-Waals-Kräfte der

Oberflächenatome stark genug, um die Frequenz und damit die Amplitude der Schwingung zu ändern. Die Spitze wird über die Probe in der x - y -Ebene gerastert und über einen Regelkreis wird die Höhe z so verfahren, dass die Schwingungsamplitude konstant bleibt. Aus z als Funktion von x und y ergibt sich die Topographie, die als farbkodiertes Bild dargestellt wird. Zur quantitativen Untersuchung von Entfernungen und Winkeln wird die Höhe entlang einer Linie in der x - y -Ebene aufgetragen (Profil). Die Messungen wurden mit der Software Nanotec WSXM [54] ausgewertet.

3.6 Magnetisierungsmessungen im Vibrationsmagnetometer

Die Magnetisierung der Probe als Funktion von Temperatur und äußerem Magnetfeld wurde in einem Quantum Design Physical Property Measurement System (PPMS) mit Vibrationsmagnetometer gemessen. Bei allen Messungen wurde das äußere Feld in der Schichtebene angelegt. Die so magnetisierte Probe wird im Vibrationsmagnetometer entlang der Achse zweier Messspulen periodisch auf- und abbewegt. Das inhomogene Streufeld der Probe induziert eine periodische Wechselspannung, deren Amplitude zur Magnetisierung proportional ist.

In dieser Arbeit wird die Magnetisierung als magnetische Polarisation J angegeben. Es gilt der Zusammenhang

$$J = \mu_0 M \tag{3.9}$$

4 Ergebnisse

Die folgenden Untersuchungen widmen sich drei zentralen Fragen:

1. Wie kann man reproduzierbar martensitisch umwandelnde epitaktische Ni-Co-Mn-In-Schichten herstellen?
2. Welche strukturellen und magnetischen Eigenschaften haben der auftretende Austenit und Martensit?
3. Wie unterscheiden sich die magnetischen und magnetokalorischen Eigenschaften von dünnen Ni-Co-Mn-In-Schichten von Massivmaterialien?

In diesem Abschnitt werden zuerst die experimentellen Ergebnisse vorgestellt und im folgenden Kapitel zusammenfassend diskutiert.

4.1 Einstellen der Schichtzusammensetzung

Von massivem Ni-Co-Mn-In ist bekannt, dass schon kleine Zusammensetzungsänderungen großen Einfluß auf die magnetischen Eigenschaften und die magnetostrukturelle Transformation haben (siehe 2.4). Die Umwandlungstemperaturen hängen in massivem Ni-Co-Mn-In linear von der Zahl der Valenzelektronen pro Atom (e/a -Verhältnis) ab. Jedes Nickelatom trägt mit zehn Elektronen am meisten und jedes Indiumatom mit nur drei Elektronen am wenigsten zum e/a -Verhältnis bei. Den größten Einfluss auf die martensitisch Umwandlungstemperatur hat also das Nickel-Indium-Verhältnis.

Bei der Sputterdeposition weicht die Zusammensetzung der abgeschiedenen Schicht im Allgemeinen von der Zusammensetzung des Targets ab. Dieser nicht-stöchiometrische Sputterübertrag ist zunächst abhängig vom verwendeten Material, kann aber auch durch die Abscheideparameter kontrolliert werden. Nach Überlegungen zum Dampfdruck und der Sputterausbeute der verwendeten Elemente (siehe 3.1.2) wird erwartet, dass die Depositionstemperatur T_D und die Vorbenutzungsdauer des Targets („Targetalter“) A den größten Einfluß auf das Nickel-Indium-Verhältnis und damit das e/a -Verhältnis in der Schicht haben. Der Einfluss beider Parameter auf den Sputterübertrag wurde daher untersucht.

Ausgehend von drei Targets unterschiedlicher Zusammensetzung wurden Schichten hergestellt (siehe Tab. 4.1). Mit jedem Target wurden Schichten bei Depositionstemperaturen von Raumtemperatur bis 425°C abgeschieden. Bei jeder Schichtherstellung hatte das Target aber eine unterschiedliche Vorbenutzungsdauer, das heißt, beide Parameter wurden nicht unabhängig voneinander variiert. Um dennoch den Einfluss der Parameter getrennt zu quantifizieren, wird das im folgenden beschriebene Modell verwendet: Der

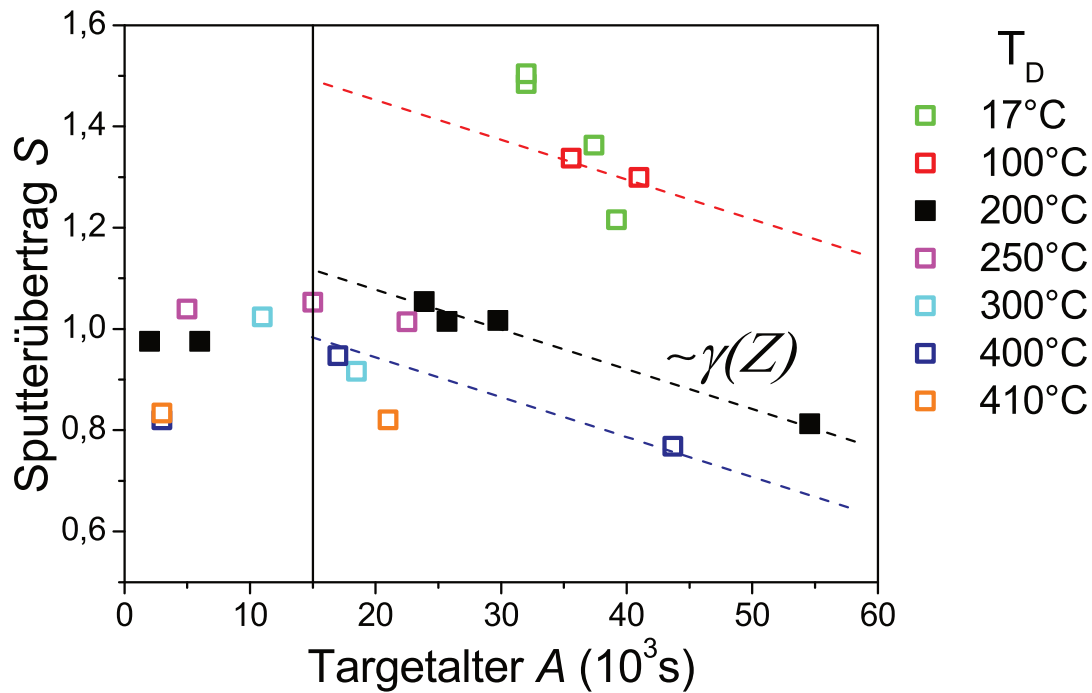


Abb. 4.1: Sputterübertrag S des Indium als Funktion des Targetalters A für verschiedene Herstellungstemperaturen. Die gestrichelten Linien geben die vermutlich für alle Herstellungstemperaturen identische lineare Abhängigkeit wieder.

Sputterübertrag S eines Elements mit der Kernladungszahl Z ist der Quotient aus der Konzentration C eines Elements in der Schicht und der Konzentration des Elements im unbenutzten Target. Die gemessene Werte von S hängen wiederum von der Depositionstemperatur T_D und dem Targetalters A ab. Er ist der Quotient aus der Konzentration C eines Elements in einer mit der Depositionstemperatur T_D bei einem Targetalter A hergestellten Schicht und der Konzentration des Elements im unbenutzten Target.

$$S(Z, T_D, A) = \frac{C(Z, T_D, A)_{\text{Schicht}}}{C(Z, A = 0)_{\text{Target}}} \quad (4.1)$$

In Abb. 4.1 ist exemplarisch der Sputterübertrag S des Indium für verschiedene Schichten als Funktion des Targetalters bei verschiedenen Depositionstemperaturen T_D aufgetragen. An der umfangreichsten Serie der bei 200°C hergestellten Schichten erkennt man folgenden Verlauf: Zuerst bleibt der Sputterübertrag des Indium konstant bei 0,98 und steigt nach $25 \cdot 10^3$ s leicht auf 1,05. Danach fällt er linear auf 0,81 nach $55 \cdot 10^3$ s. Dieser Verlauf

Tab. 4.1: Anfangszusammensetzung der drei verwendeten Targets, angegeben als Elementkonzentration in at.%

Target Nr.	C(Ni) (at.%)	C(Co) (at.%)	C(Mn) (at.%)	C(In) (at.%)
1	38,1	3,6	42,7	15,6
2	48,0	4,5	37,0	10,5
3	44,1	5,2	36,1	14,6

Tab. 4.2: Alterungsfaktor für die Targetelemente ab einer Targetnutzung von $15 \cdot 10^3$ s und Temperaturen ab 100°C

Element	$\gamma(Z) (\text{s}^{-1})$
Ni	$2 \cdot 10^{-6}$
Co	$3 \cdot 10^{-6}$
Mn	$-7 \cdot 10^{-7}$
In	$-8 \cdot 10^{-6}$

ist trotz der geringeren Zahl der Datenpunkte auch in den Serien bei 100°C , 250°C und 400°C erkennbar. Die lineare Änderung $\gamma(Z) = dS/dA$ des Sputterübertrags für wurde durch lineare Regression über die Messpunkte mit $A > 15 \cdot 10^3$ s bestimmt, wobei davon ausgegangen wird, dass dieser Wert nicht von der Temperatur abhängt. Welche physikalischen Prozesse die Änderung des Sputterübertrags bestimmen und warum die Raumtemperaturserie eine Ausnahme bildet, wird im Anschluß diskutiert.

Eine Änderung des Sputterübertrags wird auch für die anderen drei Elemente beobachtet (Zahlenwerte siehe Tab. 4.2). Für Nickel und Cobalt ist er positiv, für Mangan negativ, aber im Vergleich zum Indium eine Größenordnung kleiner. Durch den linearen Zusammenhang ab etwa $A = 15 \cdot 10^3$ s lässt sich der Sputterübertrag als Summe einer von der Temperatur und einer von der Targetalterung abhängigen Funktion darstellen. Für $A > 15 \cdot 10^3$ s gilt:

$$S(Z, T_D, A) = S_0(Z, T_D, 15 \cdot 10^3 \text{ s}) + \gamma(Z) \cdot (A - 15 \cdot 10^3 \text{ s}) \quad (4.2)$$

Die Funktion S_0 enthält nur die Temperaturabhängigkeit des Sputterübertrags für ein $15 \cdot 10^3$ s lang benutztes Target. Da für $S(Z, T_D, A)$ Messwerte mit $A \gg 15 \cdot 10^3$ s existieren und $\gamma(Z)$ für alle Elemente bekannt ist, können Funktionswerte von $S_0(Z, T_D)$ angegeben werden. Die Temperaturabhängigkeit $S_0(Z, T_D)$ des Sputterübertrags bei festem Targetalter ist in Abb. 4.2 für die Legierungselemente wiedergegeben. Der Sputterübertrag des Indium nimmt am stärksten mit der Temperatur ab, von 1,5 bei 100°C auf 0,77 bei 425°C . Der Nickelübertrag steigt mit der Temperatur, Mangan ist über einen weiten Temperaturbereich konstant bei ≈ 1 und sinkt erst ab 380°C auf bis zu 0,96. Durch den geringen Cobaltgehalt von nur $\approx 5 \text{ at.}\%$ in den Targets erhält man einen großen Messfehler für den Cobaltübertrag, so dass man für dieses Element keine Systematik angeben kann. Die geringen absoluten Änderungen der Cobaltkonzentration fallen aber für die Einstellung des e/a -Verhältnisses nicht ins Gewicht.

Besonders der Nickel- und Indiumgehalt sind also von der Depositionstemperatur und vom Targetalter abhängig, wobei die Indiumkonzentration mit höheren Temperaturen und wachsendem Targetalter immer weiter abnimmt, Nickel dagegen zunimmt. Beide Parameter haben einen systematischen Einfluss auf das e/a -Verhältnis der hergestellten Schicht. Die physikalischen Ursachen dieses Verhaltens können für beide Teilprozesse der Sput-

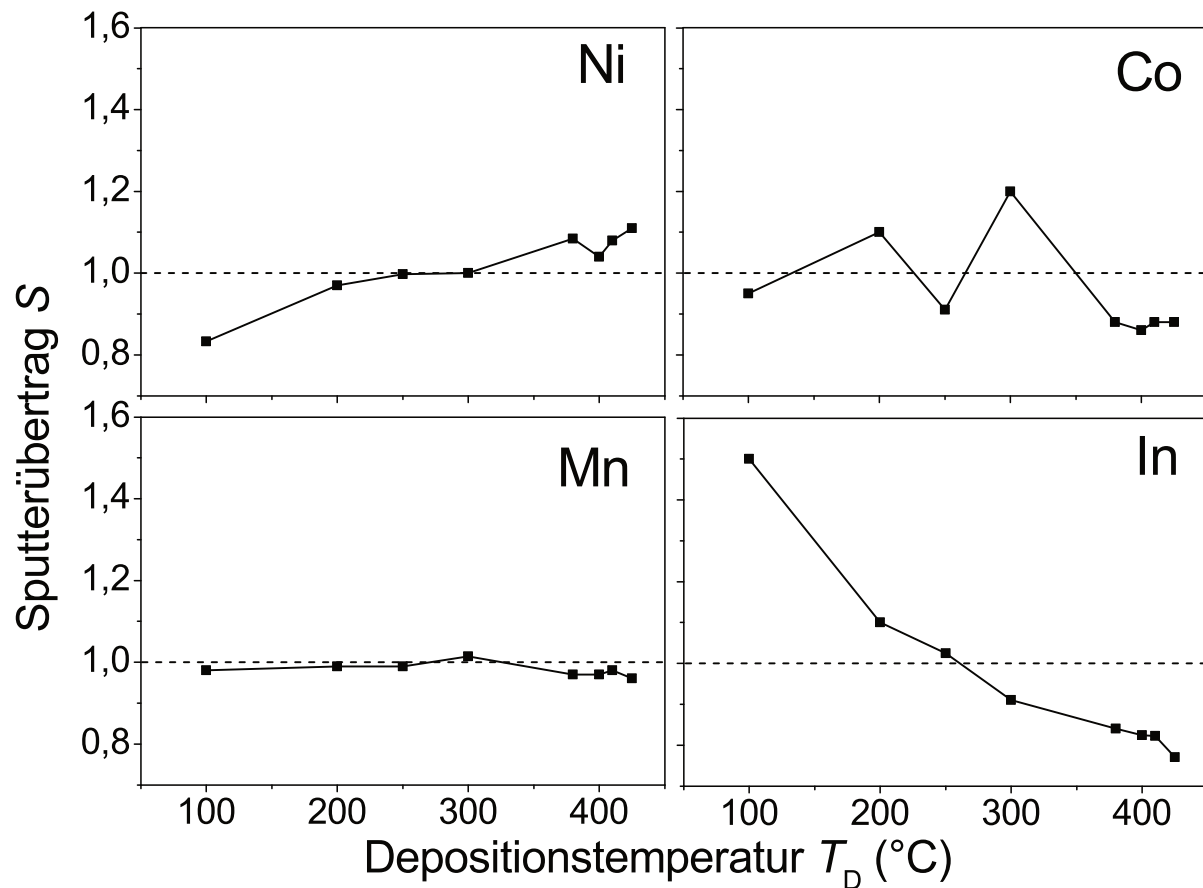


Abb. 4.2: Sputterübertrag S aller Elemente als Funktion der Depositionstemperatur für ein vor der Abscheidung $15 \cdot 10^3$ s benutztes Target. $S = 1$ entspricht stöchiometrischem Sputterübertrag (gestrichelte horizontale Linie)

terdeposition getrennt betrachtet werden: 1. Das Herauslösen der Atome aus dem Target (das eigentliche Sputtern) und 2. das Abscheiden der Atome auf dem Substrat.

Sputtern der Targetatome Das Target wird wassergekühlt und ist einige Zentimeter vom Substratheizer entfernt. Deswegen kann das Herauslösen der Atome aus dem Target als von der Substratheizertemperatur unabhängig betrachtet werden

Der gemessene Sputterübertrag des Indium bei niedrigeren Substrattemperaturen ist durch die im Vergleich zu den anderen Elementen hohe Sputterausbeute (siehe Abs. 3.1.2) zuerst deutlich größer als 1. Die Indiumkonzentration im Plasma über dem Target ist dadurch immer höher als in der Oberflächenschicht des Targets und es kommt überproportional viel Indium beim Substrat an. Durch das bevorzugte Sputtern wird die Konzentration des Indium an der Targetoberfläche aber immer geringer und der Sputterübertrag sinkt, während der des Nickel und Cobalt ansteigt. Im Prinzip erwartet man, dass sich nach einer gewissen Zeit ein konstanter Zusammensetzungsgradient in der Targetoberfläche einstellt. Es wird jedoch innerhalb der Targetlebensdauer von $60 \cdot 10^3$ s ein weitestgehender linearer Abfall des Indium-Übertrags beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass Indium als Komponente mit der niedrigsten Schmelztemperatur relativ lange

Diffusionswege im Target zurücklegt. Dieser Alterungsprozess geht als zeit- aber nicht temperaturabhängiger Summand in die Funktion $S(Z, T_D, A)$ ein (Gleichung (4.2)). Für die ersten $15 \cdot 10^3$ s der Targetbenutzung gilt der lineare Zusammenhang nicht, weil das Target dann möglicherweise noch oxidiert ist oder die Rauheit oder der Indiumgehalt in der Oberflächenschicht stark schwankt. Erst ein ausreichend vorbenutztes Target liefert reproduzierbare Schichtzusammensetzungen.

Abscheiden auf dem Substrat Die Substratheizertemperatur hat starken Einfluss auf den Abscheideprozess auf dem Substrat. Dieser Zusammenhang wird durch den temperaturabhängigen Summanden S_0 in Gleichung (4.2) ausgedrückt. Wie im experimentellen Teil (3.1.2) dargestellt, ist der Dampfdruck des Indium um mehrere Größenordnungen höher als der des Nickel. Außerdem nimmt der Dampfdruck mit steigender Temperatur exponentiell zu. Es dampft also während der Abscheidung ein großer Teil des ankommenden Indium, aber nur ein kleiner Teil des ankommenden Nickel wieder vom Substrat ab. Deswegen verringert sich der Sputterübertrag des Indium stark mit der Temperatur. Für niedrige Temperaturen überwiegt noch die hohe Indiumausbeute beim Sputterprozess (siehe oben), bei 250°C gleichen sich beide Prozesse gerade aus ($S \approx 1$) ehe S für hohe Temperaturen weit unter 1 sinkt.

Für die Abscheidung bei Raumtemperatur ist der Sputterübertrag höher als bei alle anderen Temperaturen, sinkt aber im Vergleich viel stärker bei fortschreitender Targetalterung. Das ist mit dem bisher dargestellten Modell der Sputterdeposition nicht zu erklären und beruht möglicherweise darauf, dass die zuvor bei 300°C hergestellte Chrompufferschicht noch nicht auf Raumtemperatur abgekühlt war und dadurch die tatsächliche Substrattemperatur teilweise deutlich über Raumtemperatur lag.

Die Abscheidetemperatur und Targetalterung konnten als entscheidende Parameter für den Sputterübertrag von einem Ni-Co-Mn-In Target auf ein Substrat identifiziert werden. Der funktionale Zusammenhang (4.2) reduziert sich auf die Summe aus einer von der Abscheidetemperatur und einer vom Targetalter abhängigen Funktion. Die Targetalterung lässt sich durch eine elementabhängige lineare Änderung des Sputterübertrags beschreiben. Die Temperaturabhängigkeit des Sputterübertrags ist für Nickel, Mangan und Indium systematisch darstellbar. Mit den vorliegenden Ergebnissen ist es möglich, für Target die Schichtzusammensetzung bei bekanntem Targetalter und bestimmter Abscheidetemperatur vorherzusagen. Eine Abscheidung bei noch höheren Temperaturen führt nicht zu zusammenhängenden Schichten und wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

4.2 Struktur aktiver Schichten

Zuerst wurde untersucht, bei welcher Abscheidetemperatur eine Heusler-Struktur mit ausreichender chemischer Ordnung kristallisiert so dass beim Abkühlen auf Raumtemperatur

eine martensitische Umwandlung erreicht werden kann. Die auftretende martensitische Struktur wurde genauer bestimmt und durch temperaturabhängige Röntgenbeugung die strukturelle Umwandlung analysiert. Anschließend wurde ermittelt ob das Schichtsystem epitaktisch aufwächst.

4.2.1 Kristallisation und Einstellung chemischer Ordnung

In der Literatur wurde der Einfluß der Herstellungs- und Auslagerungstemperaturen auf den martensitischen Übergang für massive poly- und einkristalline Proben diskutiert (siehe 2.4). Eine Auslagerung unterhalb der Ordnungstemperatur von 896 K erhöht die chemische Ordnung [30, 55]. Maximale chemische Ordnung bedeutet, dass jedes Untergitter X, Y und Z der Heusler-Struktur (siehe 2.3.2) mit einer anderen Atomsorte besetzt ist. Dieser Zustand kann nur für stöchiometrisches Ni_2MnIn erreicht werden. Dadurch, dass die untersuchten Schichten zusätzlich Cobalt enthalten und die Zusammensetzung deutlich von der Stöchiometrie abweichen, werden immer Untergitter teilweise fehlbesetzt sein. Die maximal mögliche chemische Ordnung ist also durch die Zusammensetzung bestimmt. Für die Schichtherstellung wird erwartet, dass die Depositionstemperatur der Parameter ist, mit dem die chemische Ordnung eingestellt werden kann. In zwei Temperaturserien mit Targets unterschiedlicher Zusammensetzung wurden Schichten bei Depositionstemperaturen von Raumtemperatur bis 425°C hergestellt und bei Raumtemperatur strukturell untersucht. Bei der Analyse dieser beiden Serien muss jedoch berücksichtigt werden, dass auch die Schichtzusammensetzung stark vom Targetalter und der Depositionstemperatur abhängt (Abs. 4.1). Der Sputterübertrag des Indium steigt für ein weniger als $15 \cdot 10^3$ s benutztes Target mit fortschreitender Targetbenutzung erst an und fällt danach linear ab. Außerdem verringert eine erhöhte Depositionstemperatur den Sputterübertrag des Indium.

In der ersten Serie mit einem wenig vorbenutzten Target mit der ursprünglichen Zusammensetzung $\text{Ni}_{48,0}\text{Co}_{4,5}\text{Mn}_{37,0}\text{In}_{10,5}$ („Target 2“) wurden zuerst Schichten mit niedriger, dann mit hoher Temperatur hergestellt, so dass sich die anfängliche Indiumzunahme durch Targetalterung und die Indiumabnahme bei hohen Depositionstemperaturen weitgehend ausgleichen. In der zweiten Serie mit einem vorher schon $15 \cdot 10^3$ s benutzten Target der Zusammensetzung $\text{Ni}_{44,1}\text{Co}_{5,2}\text{Mn}_{36,1}\text{In}_{14,6}$ („Target 3“) führt die Targetalterung und die von Probe zu Probe steigende Depositionstemperatur dazu, dass die Probenzusammensetzung nicht konstant ist. Die Temperaturserien wurden durch Röntgenbeugung in Bragg-Brentano-Geometrie (θ - 2θ) untersucht (Abb. 4.3). Die Serie mit Target 2 umfasst Abscheidetemperaturen von 200°C bis 400°C, wobei die Schichten beinahe identische Zusammensetzungen ($c/a = 8,13 \pm 0,03$) aufweisen. Dieses c/a -verhältnis liegt oberhalb von 7,9, so dass man anhand der Zusammensetzung eine martensitische Struktur erwarten würde (siehe 2.4). Die bei 200°C, 250°C und 300°C hergestellten Schichten zeigen nur einen intensiven Reflex, was auf eine kubische austenitische Struktur hindeutet. Der Reflex liegt

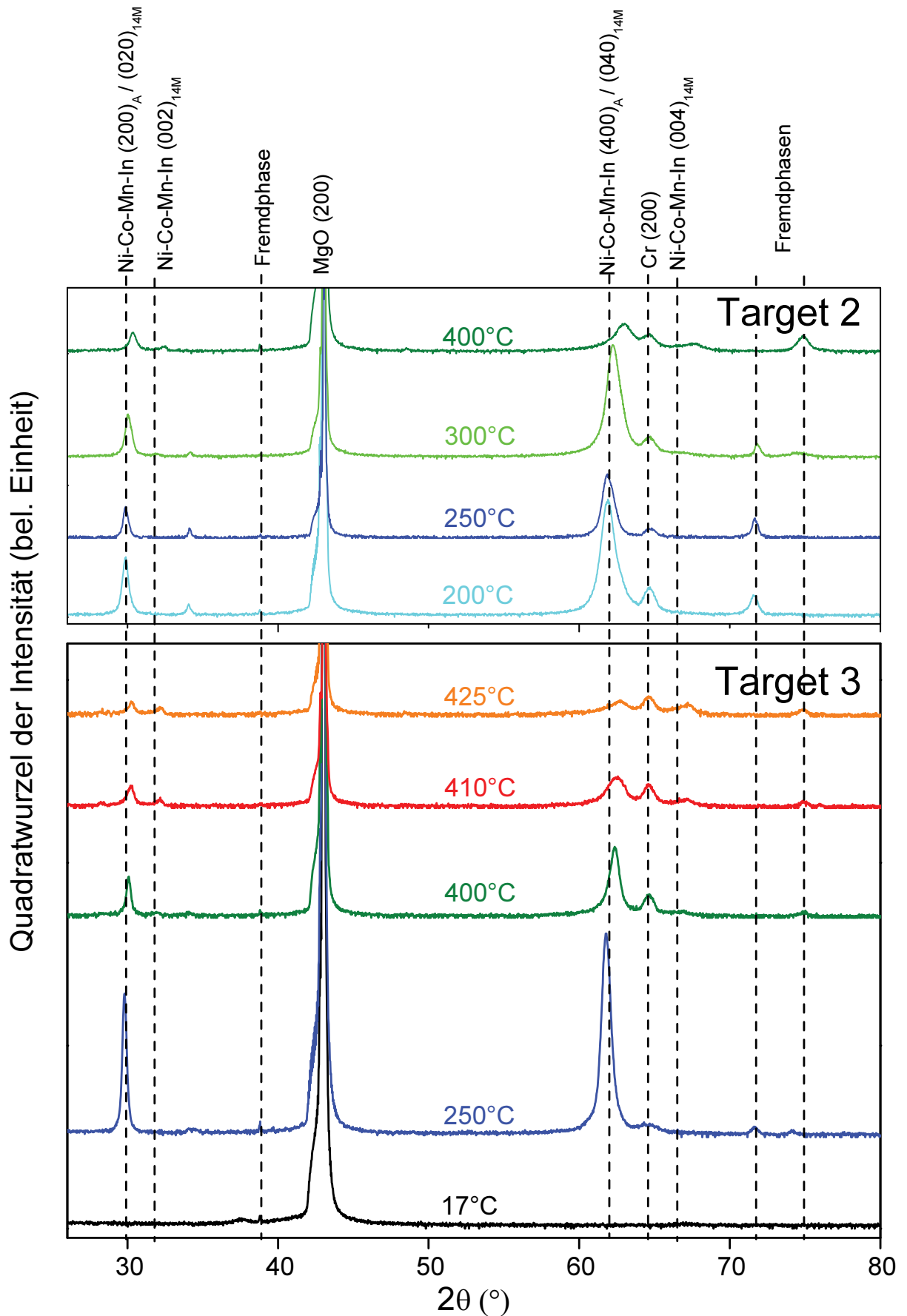


Abb. 4.3: θ - 2θ -Diffraktogramme für zwei Depositionstemperaturserien. In der Serie zu Target 2 ist das e/a -Verhältnis konstant 8,1. In der Serie zu Target 3 steigt e/a von 7,1 bei 17°C auf 8,1 bei 425°C. Gestrichelte Linien entsprechen den Literaturwerten für MgO-Substrat [56], Chrompuffer [57] und Ni-Co-Mn-In [10] oder markieren nicht indizierbare Fremdphasen.

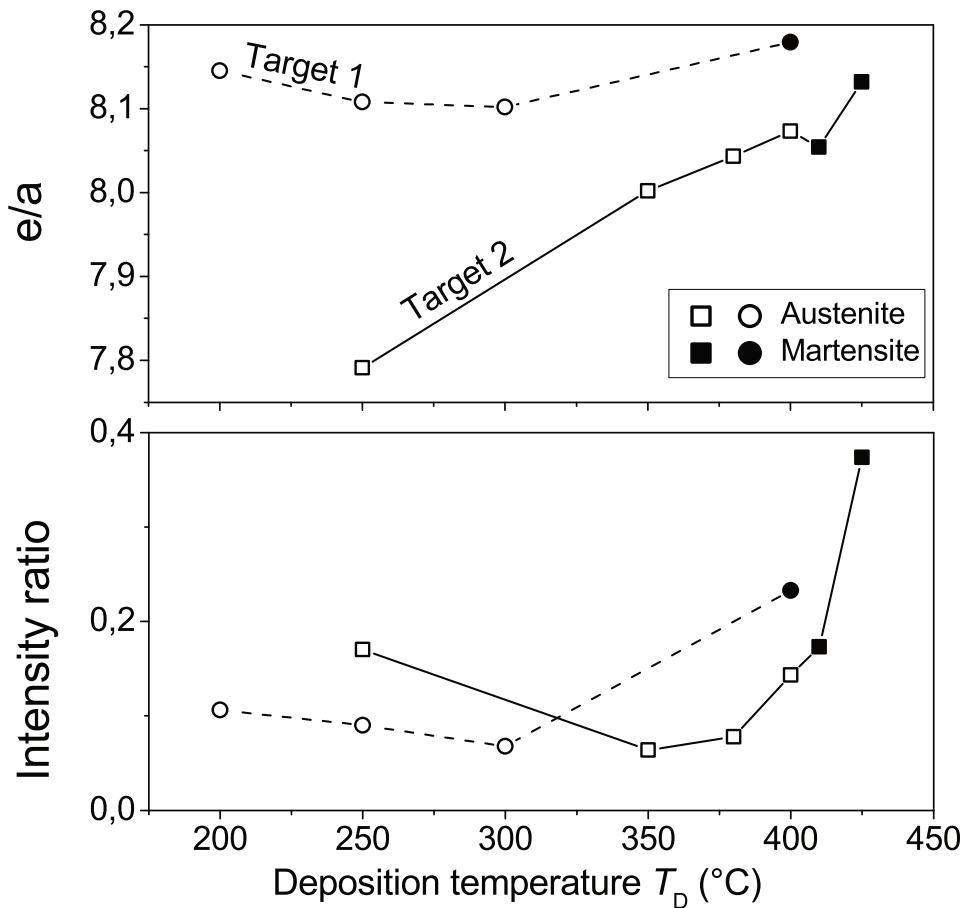


Abb. 4.4: (a) Valenzelektronen pro Atom (e/a) als Funktion der Abscheidetemperatur für zwei Temperaturserien mit unterschiedlicher Targetzusammensetzung. Die Ziffern an den Symbolen bezeichnen die Reihenfolge der Herstellung (Probennummer 1,2,3...). Offene Symbole stehen für austenitische Schichten, die bis zu tiefsten Temperaturen nicht martensitisch umwandeln. Geschlossene Symbole stehen für martensitisch umwandelnde Schichten.

(b) Das Intensitätsverhältnis zwischen $(200)_A + (020)_{14M}$ und $(400)_A + (040)_{14M}$ als Funktion der Abscheidetemperatur ist ein Maß für die chemische Ordnung.

in der Nähe von $2\theta = 62,0^\circ$, was dem Literaturwert der (400) -Netzebenen des Austenits entspricht [10]. In der Nähe von $29,9^\circ$ wird der erwartete $(200)_A$ -Überstrukturreflex gemessen. Die Intensität des Überstrukturreflexes hängt von der Differenz von f_X und $f_Y + f_Z$ ab (siehe Abs. 3.4.3, Gl. (3.6)). Es ist also eine teilweise chemische Ordnung zwischen den Untergittern X und Y bzw. X und Z vorhanden (teilweise B2-Ordnung), es findet aber keine martensitische Umwandlung statt. Im Diffraktogramm der bei 400°C hergestellten Schicht erscheint statt des scharfen $(400)_A$ -Reflexes ein etwas weniger intensiver, breiter Reflex bei $62,9^\circ$ und zusätzlich ein schwacher Reflex bei $67,6^\circ$. Diese Reflexe werden als $(040)_{14M}$ und $(004)_{14M}$ indiziert. Dieses deutet darauf hin, dass die chemische Ordnung durch die Herstellung bei 400°C hoch genug ist, so dass eine martensitische Umwandlung stattfinden kann (Die Indizierung als 14M Martensit wird im Abschnitt 4.2.2 durch genauere Strukturuntersuchung bestätigt). Da sich die Netzebenenabstände von $(400)_A$ und $(040)_{14M}$ nur geringfügig unterscheiden, können ihre Reflexe im Diffraktometer nicht von-

einander getrennt werden. Das Vorhandensein eines geringen Anteil Restaustenits kann in der martensitischen Schicht deshalb nicht ausgeschlossen werden. Die Reflexe werden in dieser Arbeit immer gemeinsam als $(400)_A + (040)_{14M}$ indiziert.

Das Auftreten eines Überstrukturreflexes zeigt, dass alle Schichten in der Serie teilweise chemisch geordnet sind. Um den Grad der chemischen Ordnung zu quantifizieren, wurde als Maß für den Ordnungsparameter das Verhältnis der Flächen unter den Überstrukturreflexen $(200)_A + (020)_{14M}$ und ihren fundamentalen Reflexen $(400)_A + (040)_{14M}$ in Abhängigkeit von der Depositionstemperatur aufgetragen (Abb. 4.4b). Dieses Intensitätsverhältnis ist ein Kriterium dafür, ob Indium hauptsächlich die Y- und Z-Untergitter besetzt, da die Intensität der Überstrukturreflexe vor allem durch die hohen Differenz zwischem dem atomaren Streufaktor des Indium und denen der anderen Elemente bestimmt wird (siehe 3.4.3). Deswegen steigt die Intensität des Überstrukturreflexes aber auch stark mit zunehmendem Indiumgehalt. Zwischen 200° und 300° Depositionstemperatur ändert sich sowohl der Indiumgehalt (und damit das e/a -Verhältnis) als auch das Intensitätsverhältnis kaum. Die beobachteten Variationen liegen im Rahmen der Meßgenauigkeit. Das Intensitätsverhältnis steigt für die bei 400°C hergestellte Schicht auf 0,23 an. Diese Schicht ist als einzige in der Serie martensitisch. Damit ist gezeigt, dass für ein e/a -Verhältnis von 8,1 in Ni-Co-Mn-In-Schichten ebenso wie in Massivproben (siehe 2.4) eine martensitische Umwandlung stattfindet, aber die Depositionstemperatur der entscheidende Parameter für die Herstellung martensitisch umwandelnder Schichten ist. Durch magnetische Messungen (siehe 4.3.1) wird gezeigt, dass die bei Raumtemperatur austenitischen Schichten auch beim weiteren Abkühlen nicht umwandeln.

Alle Diffraktogramme enthalten den intensiven (200) -Reflex des einkristallinen MgO-Substrats bei $2\theta = 42,9^\circ$ und den (200) -Reflex der Chrompufferschicht. Außerdem erscheint eine Reihe von Reflexen, die weder mit der austenitischen oder martensitischen Zelle noch mit tabellierten Reflexen einzelner Elemente oder binärer Phasen indiziert werden konnte.

Die Serie zu Target 3 deckt einen größeren Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 425°C ab. Die Zusammensetzung ist nicht konstant, das e/a -Verhältnis steigt von 7,7 bei Raumtemperatur bis auf 8,1 bei 425°C .

Das Diffraktogramm der bei Raumtemperatur hergestellten Schicht (Abb. 4.3) enthält außer dem Substrat- und Chrompufferreflex nur einen sehr schwachen Reflex bei $29,5^\circ$. Dieser liegt zwar in der Nähe des $(200)_A$ -Überstrukturreflexes, aber ohne dass der fundamentale $(400)_A$ -Reflex erscheint. Die bei Raumtemperatur abgeschiedenen Schichten kristallisieren also nicht in der Heusler-Struktur, die Abwesenheit intensiver Reflexe deutet auf eine amorphe oder nanokristalline Struktur hin.

Das Diffraktogramm der bei 250°C hergestellten Schicht (Abb. 4.3) zeigt, wie in der vorhergehenden Serie, nur einen einzigen intensiven Reflex. Durch den höheren Indiumgehalt ist auch die Intensität des Überstrukturreflexes höher, das Intensitätsverhältnis beträgt 0,17. Da nur ein Reflex auftritt, ist die Schicht austenitisch. Das geringe e/a -Verhältnis

könnte auch eine Umwandlung unterhalb von Raumtemperatur hinweisen, dies konnte aber durch magnetische Messungen ausgeschlossen werden (siehe 4.3.2).

Die bei 350°C und 380°C hergestellten Schichten wandeln ebenfalls nicht martensitisch um. Die bei 350°C hergestellte Schicht hat einen deutlich geringeren Indiumgehalt und deshalb einen schwächeren Überstrukturreflex. Obwohl der Indiumgehalt der bei 380°C und 400°C hergestellten Schichten noch geringer ist, steigt das Intensitätsverhältnis aufgrund der höheren chemischen Ordnung bei höheren Abscheidetemperaturen wieder an. Die bei 400°C hergestellte Schicht ist nicht vollständig martensitisch. Die temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen (siehe 4.3.2) zeigte keine Umwandlung in einen nichtmagnetischen Martensit, aber ein von einem einfachen Ferromagneten abweichendes Verhalten. Die bei 410°C hergestellte Schicht weist einen deutlich höheren Ordnungsgrad auf und ist martensitisch. Die bei 425°C mit der höchsten Depositionstemperatur abgeschiedenen Schicht ist ebenfalls martensitisch. Das Intensitätsverhältnis steigt trotz des geringsten Indiumgehalts in der Serie auf den höchsten Wert (0,37) an. Beim Vergleich zur vorherigen Serie fällt auf, dass sich das Auftreten einer martensitischen Phase von 400°C auf 410°C verschoben hat. Dieses könnte daran liegen, dass in dieser Serie das c/a -Verhältnis grundsätzlich niedriger liegt als in der vorherigen.

Durch die beiden Depositionstemperaturserien konnte bestätigt werden, dass eine höhere Depositionstemperatur zu einer höheren chemischen Ordnung führt. Sowohl in der Serie mit konstanter Zusammensetzung als auch für die Serie mit sinkendem Indiumgehalt steigt das Intensitätsverhältnis ab 400°C deutlich an. Wenn eine Schicht bei 410°C oder darüber hergestellt wurde, ist ihre chemische Ordnung ausreichend hoch für eine martensitische Umwandlung.

4.2.2 Martensitische Struktur

Epitaktische Ni-Mn-Ga-Schichten haben sich als interessantes Modellsystem zur Untersuchung der Struktur und des Gefüge des Martensits erwiesen [33, 18]. Die Grenzfläche zum harten Substrat führt zur Koexistenz von Austenit und einer modulierten und einer nichtmodulierten, tetragonalen martensitischen Phase. Die Grenzfläche zwischen Austenit und Martensit bestimmt die Orientierung der martensitischen Varianten relativ zum Substrat (siehe Abs. 2.3.4). Nach dem Konzept des adaptiven Martensits ist der modulierte Martensit keine eigenständige thermodynamische Phase, sondern eine nanoverzwillingte Ausprägung der nichtmodulierten Phase (siehe 2.3.3). Es ist das Ziel dieses Abschnitts, die Gültigkeit dieser Aussagen für Ni-Co-Mn-In zu bestätigen. Dazu wurden die Gitterkonstanten von Austenit und Martensit bestimmt. Hierzu wurde die bei 410°C hergestellte Schicht $\text{Ni}_{48}\text{Co}_5\text{Mn}_{35}\text{In}_{12}$ aus der Temperaturserie zu Target 3 ausgewählt (siehe 4.2.1). Diese Schicht ist bei Raumtemperatur martensitisch und wurde in diesem Zustand genauer mit Röntgenbeugung in Vier-Kreis-Geometrie (siehe 3.4.4) untersucht.

Es wird erwartet, dass sich auf der Chrompufferschicht eine Schicht Austenit befindet,

die durch das Substrat an der Umwandlung gehindert wird. An den Austenit schließt sich ein modulierter Martensit an. Im vorherigen Abschnitt hatte sich durch einen $(004)_{14M}$ -Reflex niedriger Intensität schon ein Hinweis auf die Existenz von 14M Martensit in den Schichten ergeben. Mit zunehmendem Abstand vom Substrat nimmt die Dichte der Zwillingsgrenzen ab und es entstehen makroskopische nichtmodulierte Varianten. Die Orientierung der martensitischen Varianten wird durch die Grenzfläche zwischen Austenit und Martensit (Habitusebene) eindeutig bestimmt. Die martensitische Einheitszelle ist relativ zum Substrat verkippt und verdreht, so dass die $(400)_{14M}$ und $(004)_{14M}$ -Netzebenen in einem Bragg-Brentano-Diffraktogramm nicht oder nur mit sehr geringer Intensität erscheinen. Maximale Intensität für diese Netzebenen wird bei Röntgenbeugung in Vier-Kreis-Geometrie unter bestimmten Kipp- und Drehwinkeln (ψ und ϕ) erwartet. Deshalb wurden $\theta - 2\theta$ -Diffraktogramme bei verschiedenen auf maximale Intensität optimierten ψ und ϕ -Winkeln gemessen. Die gewählten Winkel werden im Anschluß durch Texturmessungen begründet. Zusammen mit dem bereits in der Temperaturserie zu Target 3 (Abb. 4.3) gezeigten Diffraktogramm für $\psi = 0$ sind sie in Abb. 4.5 in dargestellt [58].

Das Diffraktogramm bei $\psi = 0^\circ$ enthält den $(040)_{14M} + (400)_A$ -Reflex mit ausreichender Intensität. Der in diesem Diffraktogramm mit sehr geringer Intensität gemessene $(004)_{14M}$ Reflex erscheint bei $\psi = 2^\circ$ viel deutlicher. Für $\psi = 4^\circ$ kommen zwei Reflexe, die als $(400)_{14M}$ und $(400)_{NM}$ indiziert werden, hinzu. Im Diffraktogramm bei $\psi = 6^\circ$ erscheint nur der $(004)_{NM}$ -Reflex. Durch temperaturabhängige Röntgenmessungen wird gezeigt, dass die Abstände der $(400)_A$ und $(040)_{14M}$ Netzebenen bei Raumtemperatur identisch sind (siehe 4.2.3). In der Schicht koexistieren also kubischer Austenit, pseudo-orthorombischer 14M und tetragonaler NM Martensit. Diese Ergebnisse werden im weiteren Verlauf der Arbeit durch Magnetisierungskurven bei Raumtemperatur bestätigt (Abs. 4.3.1).

Die gemessenen Gitterparameter aller drei Phasen sind mit den Volumina und tetragonalen Verzerrungen der Einheitszellen in Tab. 4.3 zusammengefasst. Bei der Bestimmung

Tab. 4.3: Gitterparameter der martensitischen Phasen in der bei 410°C hergestellten $\text{Ni}_{48}\text{Co}_5\text{Mn}_{35}\text{In}_{12}$ -Schicht wurde bei Raumtemperatur gemessen. Daraus wurden die Volumina und c/a -Verhältnisse der Einheitszellen berechnet.

Phase	Gitterparameter	(nm)	Volumen	c/a
Austenit	a_A	0,594	0,210 nm ³	
14M	a_{14M}	0,633		
	b_{14M}	0,594		
	c_{14M}	0,556	0,209 nm ³	0,88
NM	a_{NM}	0,548		
	c_{NM}	0,688	0,207 nm ³	1,26

der Gitterkonstanten des 14M wurde die Näherung einer orthorombischen Zelle verwendet. Die tatsächliche 14M-Zelle ist weist aber eine zusätzliche monokline Verzerrung auf (siehe 2.3.3). Deshalb weichen die hier bestimmten Volumina beider martensitischer Ein-

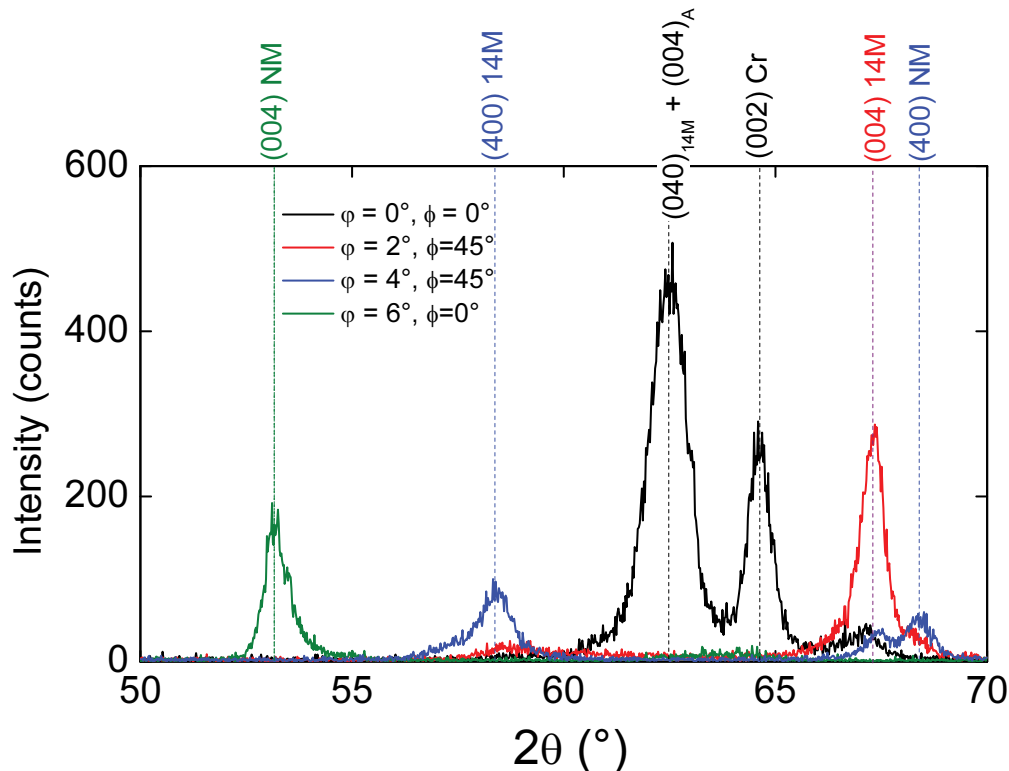


Abb. 4.5: Für die θ - 2θ -Messungen bei Raumtemperatur an einer bei 410°C abgeschiedenen $\text{Ni}_{48}\text{Co}_5\text{Mn}_{35}\text{In}_{12}$ Schicht wurden die Kipp- und Drehwinkel auf maximale Intensität eingestellt (siehe Legende). Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Reflexposition.

heitszellen voneinander ab.

Die Koexistenz einer tetragonalen NM und einer pseudo-orthorombischen 14M-Struktur in der Probe erlaubt es, auch für Ni-Co-Mn-In das Konzept des adaptiven Martensits zu untersuchen. Beschreibt man den 14M als eine nanoverzwilligte Form des NM Martensits, so lassen sich seine Gitterkonstanten mit dem geometrischen Modell des adaptiven Martensits (siehe 2.3.3) aus den Austenit und NM-Gitterkonstanten vorhersagen. Der Vergleich zwischen den gemessenen und den berechneten Gitterkonstanten ist in Abb. 4.6 eingetragen. Die Quadrate markieren dabei die Messwerte aus Tab. 4.3. Jede gestrichelte Linie steht für einen aus anderen Gitterparametern theoretisch vorhergesagten Wert. Die gemessene Identität zwischen a_A und b_{14M} bestätigt die Zwangsbedingung des adaptiven Konzepts, die eine stressfreien Habitusene verlangt. Auch durch temperaturabhängige Röntgenbeugung (siehe 4.2.3) konnte kein Unterschied zwischen beiden Gitterparametern festgestellt werden. Gleichzeitig können alle drei Gitterparameter des 14M mittels des Konzepts von Khachaturyan et al. [32] mit der Berechnungsvorschrift von S. Kaufmann [31] aus den Gitterkonstanten des NM berechnet werden (siehe 2.3.3). Aufgrund des c/a -Verhältnisses von 0,88 wurde die modulierte Phase bisher als 14M indiziert. Deshalb wurde bei der Berechnung der Gitterkonstanten von einer $(004)_{14M}$ -Stapelsequenz der NM-Zellen in der modulierten Struktur ausgegangen. Die Berechnung der 14M Gitterparameter aus dem geometrischen Modell ergibt eine größere tetragonale Verzerrung als gemessen wurde. Außerdem ist die berechnete b_{14M} kleiner als die gemessene. Das kann

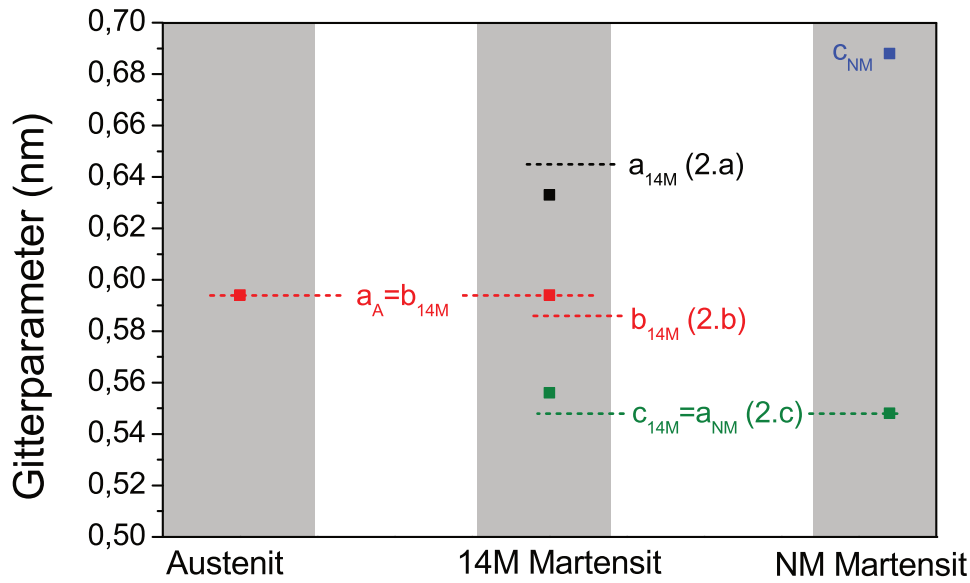


Abb. 4.6: Vergleich der gemessenen Gitterparameter (Symbole) für Austenit, 14M Martensit und NM Martensit mit den aus dem geometrischen Modell berechneten Gitterkonstanten (gestrichelte Linien) mit den Formeln (2.a)-(2.c) (siehe 2.3.3). b_{14M} lässt sich auch aus den NM Gitterparametern berechnen, wenn man von einer idealen $(004)_{14M}$ -Stapelsequenz ausgeht (2.b).

die folgenden Ursachen haben:

1. Wie von Khachaturyan et al. [32] beschrieben, geht in das geometrische Modell eine perfekte $(5\bar{2})$ -Stapelung ein. Schon eine geringe Dichte von $(4\bar{2})$ Stapelfehlern führt zu einem verringertem c/a -Verhältnis der 14M-Zelle.
2. In massivem Ni-Co-Mn-In wird eine Volumenänderung zwischen Austenit und Martensit von $-2,2\%$ beobachtet [10]. In Ni-Mn-Ga liegt diese Volumenänderung unter 1%. Im adaptiven Konzept wird angenommen, dass keine Volumenänderung erfolgt. Es ist noch nicht untersucht, wie dieses Konzept angepasst werden muss, um diese Volumenänderung zu berücksichtigen.

Oben wurde bereits erwähnt, dass die Varianten des Martensits relativ zum Austenit gedreht und verkippt sind. Deshalb tritt außer für $(040)_{14M}$ kein Reflex einer martensitischen Netzebene genau senkrecht zum Substrat auf. Um zu bestätigen, dass die Verkipfung eindeutig ist und der Symmetrie des Substrats folgt, wurden für alle verkippten Netzebenen des Martensits, $(400)_{14M}$, $(004)_{14M}$, $(400)_{NM}$ und $(004)_{NM}$, Polfiguren gemessen (Abb. 4.7). Der Winkel ψ wurde im Bereich von 0° bis 10° variiert. Es treten in jeder Polfigur Maxima auf, die die vierfachen Symmetrie des kubischen Substrats widerspiegeln, was ein deutlicher Hinweis auf epitaktisches Wachstum ist. Die Positionen der Maxima entsprechen ungefähr den bei der strukturellen Untersuchung für optimale Intensität verwendeten Dreh- und Kippwinkeln (4.6). Die aus den Polfiguren bestimmten Orientierungen sind in Tab. 4.4 zusammengefasst. Im Vergleich zu epitaktischen Ni-Mn-Ga-Schichten [18] gibt es nur geringe Abweichungen.

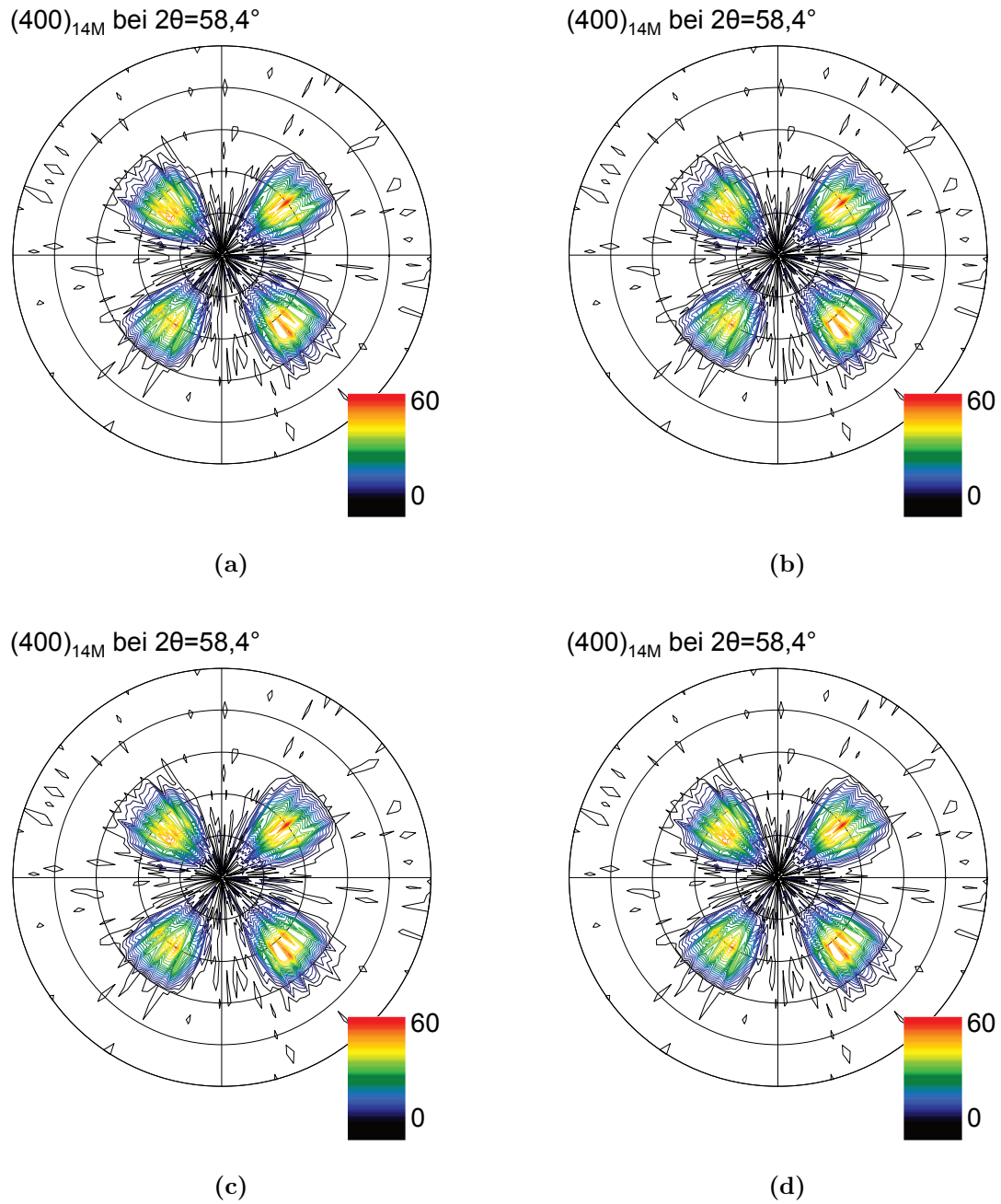


Abb. 4.7: Polfiguren der Netzebenen in den verkippten martensitischen Varianten, vermessen von $\psi = 0^\circ$ bis $\psi = 10^\circ$. Die Hauptachsen der Polfiguren entsprechen den $[100]$ und $[010]$ -Richtungen des MgO-Substrats.

Tab. 4.4: Gemessene Orientierung der Netzebenen. Angegeben sind die Winkel mit maximaler Intensität in der Polfigur.

Netzebene	ψ	ϕ
$(004)_{\text{NM}}$	6,0	0,0
$(400)_{\text{NM}}$	4,0	45,0
$(004)_{14\text{M}}$	3,0	44,5
$(400)_{14\text{M}}$	4,0	39,0

Im vorliegenden Abschnitt wurde die martensitische Struktur untersucht. Wichtige Vorraussagen des Konzepts des adaptiven Martensits, die bisher modellhaft für epitaktischen Ni-Mn-Ga-Schichten bestätigt wurden, finden sich auch für epitaktisches Ni-Co-Mn-In. So wurde die Koexistenz vom Austenit mit dem 14M-Martensit und dem NM Martensit beobachtet. Dass 14M und NM keine unterschiedlichen thermodynamischen Phasen sind, sondern sich nur in ihrem Gefüge unterscheiden, wird auch später in den Gefügeabbildungen deutlich, wo beide nebeneinander an der Oberfläche beobachtet werden.

4.2.3 In-situ-Untersuchung der strukturellen Umwandlung

Die im vorherigen Abschnitt untersuchte martensitische Struktur ist eine Konsequenz der strukturellen Transformation. Die Existenz von epitaktischem Restaustenit und die eindeutige Orientierungsbeziehung zwischen Austenit und Martensit sprechen dafür, dass die Schicht im kubischen Austenit aufgewachsen ist und beim Abkühlen auf Raumtemperatur in den Martensit umwandelte. Hier soll diese fundamentale Änderung der Symmetrie der Einheitszelle in Abhängigkeit von der Temperatur durch Röntgenbeugung untersucht werden. Dazu wird die im vorherigen Abschnitt strukturelle charakterisierte Probe verwendet. Da die Probe bei Raumtemperatur martensitisch ist, wurde zuerst die Umwandlung in den Austenit bei Temperaturerhöhung und danach die Umwandlung in den Martensit bei schrittweiser Abkühlung untersucht. Es wird erwartet, dass bei einer Temperaturerniedrigung die Intensität der Martensitreflexe zunimmt. Der $(004)_{14\text{M}}$ -Reflex wurde analog zur Strukturbestimmung im vorherigen Abschnitt durch ein θ - 2θ -Diffraktogramm bei $\psi = 2^\circ$ bei verschiedenen Temperaturen charakterisiert. Außerdem wurde der gemeinsame Reflex von $(400)_\text{A}$ und $(040)_{14\text{M}}$ bei $\psi = 0^\circ$ vermessen, von dem erwartet wird, dass er bei steigender Temperatur durch Zunahme des Austenitanteils intensiver wird. Intensität und Reflexbreiten (Full width at half maximum, FWHM) wurde durch Anpassen der Messwerte an eine Gaussfunktion bestimmt und sind in Abb. 4.8c zusammengefasst.

In massiven Heusler-Legierungen ist der martensitische Übergang ein Phasenübergang erster Ordnung und deshalb mit der Nukleation und dem Wachstum martensitischer Varianten verbunden. Die Reflexbreite (FWHM) ist ein Maß für das kohärente Streuvolumen und damit von der Korn- bzw. Variantengröße abhängig. Das Entstehen und die Ausbreitung martensitischer Varianten beim Abkühlen und das Wachstum des Austenits beim

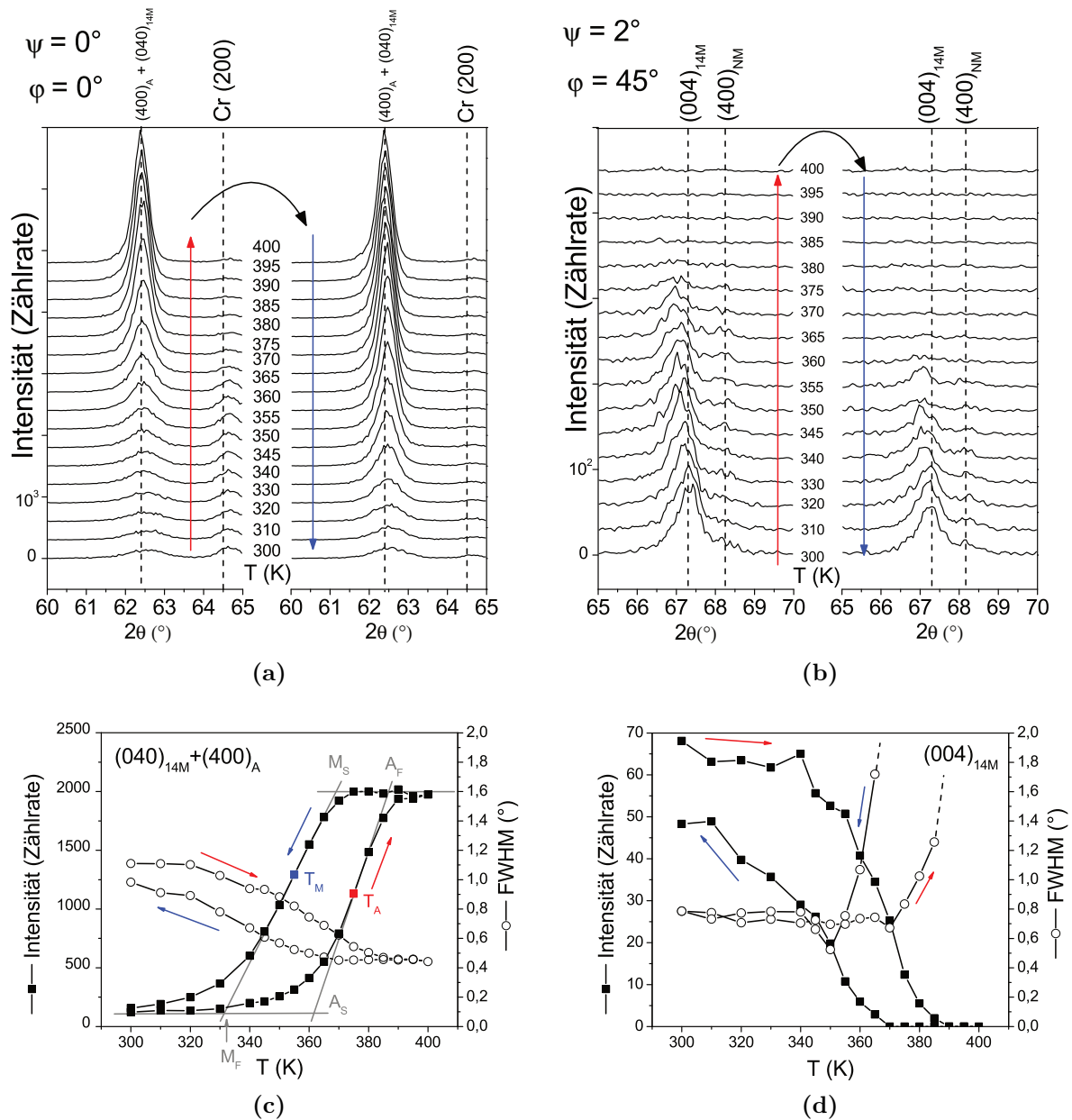


Abb. 4.8: (a) In einer Serie steigender Temperatur (roter Pfeil) und im Anschluß sinkender Temperatur (blauer Pfeil) gemessene θ -2 θ -Diffraktogramme im Intervall von $2\theta = 60^\circ$ – 65° . Die Positionen von $(040)_{14M} + (400)_A$ und Cr (200) bei Raumtemperatur sind durch die gestrichelten Linien gekennzeichnet.

(b) Im Intervall von 65° – 70° temperaturabhängig gemessene θ -2 θ -Diffraktogramme in Vier-Kreis-Geometrie. Genau wie bei der Strukturmessung bei Raumtemperatur (Abb. 4.5) wurde der Kipp- und der Rotationswinkel auf einen $(004)_{14M}$ -Reflex optimiert.

(c) Aus den Diffraktogrammen in (a) bestimmte Intensität und Breite (FWHM) des $(040)_{14M} + (400)_A$ -Reflexes als Funktion der Temperatur. Die Pfeile zeigen die Richtung der Temperaturänderung an. Die farbigen Symbole markieren die Martensittemperatur T_M (blau) und Austenittemperatur T_A (rot), die durch die Wendepunkte der Intensitätskurve bestimmt werden.

(d) Intensität und Breite des $(004)_{14M}$ -Reflexes als Funktion der Temperatur. Da der Reflex bei hohen Temperaturen ganz verschwindet, konnte dort keine Reflexbreite bestimmt werden, so dass die Reflexbreite divergiert.

Aufheizen der Schicht wird deshalb durch Vermessung der Reflexbreite als Funktion der Temperatur zugänglich. Die Reflexbreiten sind in Abb. 4.8c,d aufgetragen. In einer ansonsten martensitischen Schicht bleibt immer etwas Restaustenit am Substrat oder der Pufferschicht (Abs. 2.3.4). Dadurch ist immer ein Keim für die Umwandlung in den Austenit vorhanden. Die Intensität des $(400)_A + (040)_{14M}$ -Reflexes steigt beim Erwärmen ab 320 K deutlich an, die Breite des Reflexes nimmt gleichzeitig ab. Eine Erhöhung der Intensität bedeutet eine Vergrößerung des austenitischen Phasenanteils. Die Umwandlung vom Martensit in den Austenit beginnt bei einer um etwa 100 K niedrigeren Temperatur als in polykristallinem Ni-Co-Mn-In mit dem gleichen e/a -Verhältnis (siehe Abs. 2.4). Die beobachtete abnehmende Reflexbreite deutet auf eine Vergrößerung des kohärenten Streubereichs hin. Die Umwandlung dürfte daher hauptsächlich durch Wachstum des am Substrat vorhandenen Austenits erfolgen. Ab 380 K bleibt die Intensität und Breite des Reflexes konstant, die Umwandlung ist somit abgeschlossen. Die Intensität des $(004)_{14M}$ -Reflexes nimmt ab, da der Martensitanteil mit steigender Temperatur geringer wird. Die Reflexbreite ist bis 370 K konstant, da der Streubereich von der Variantengröße im Martensit und nicht vom martensitischen Phasenanteil insgesamt bestimmt wird. Danach steigt die Reflexbreite stark an, weil der Martensitanteil sehr gering wird. Oberhalb von 385 K wird kein Martensitreflex mehr beobachtet.

Beim Abkühlen erscheint der $(004)_{14M}$ -Reflex erst wieder unterhalb von 370 K. Seine Breite sinkt bis 350 K und bleibt danach konstant, obwohl die Intensität noch weiter steigt. Die Oberfläche bildet den für die Nukleation der martensitischen Keime nötigen Defekt. Das Wachstum dieser Keime wurde durch temperaturabhängige Messungen der Oberflächenmorphologie von epitaktischen Ni-Mn-Ga-Schichten in situ beobachtet [33]. Die Intensität des $(400)_A + (040)_{14M}$ -Reflexes bleibt beim Abkühlen bis 370 K etwa konstant, eher sie durch das Wachstum der martensitischen Keime sinkt und bei 300 K wieder fast ihren Ausgangswert annimmt.

Die Temperaturabhängigkeit der aus den Reflexpositionen bestimmten Gitterparametern a_A bzw. b_{14M} und c_{14M} ist in Abb. 4.9 dargestellt. Beide ändern sich im beobachteten Temperaturbereich von 300 K bis 400 K linear. Allerdings dehnt sich c_{14M} etwa dreimal stärker aus als b_{14M} . Die Tetragonalität der Martensit-Zelle ist also bei tiefen Temperatu-

Tab. 4.5: Anhand der Temperaturabhängigkeit der Intensität des $(400)_A + (040)_{14M}$ -Reflexes bestimmte Umwandlungstemperaturen und die daraus berechnete Hysterese.

Bezeichnung	Symbol und Berechnung	T (K)
Martensit-Start	M_S	370
Martensit-Finish	M_F	331
Wendepunkt $A \rightarrow M$	$T_M = \frac{1}{2}(M_S + M_F)$	350,5
Austenit-Start	A_S	361
Austenit-Finish	A_F	386
Wendepunkt $M \rightarrow A$	$T_A = \frac{1}{2}(A_S + A_F)$	373,5
Hysterese	$\Delta T = T_A - T_M$	23

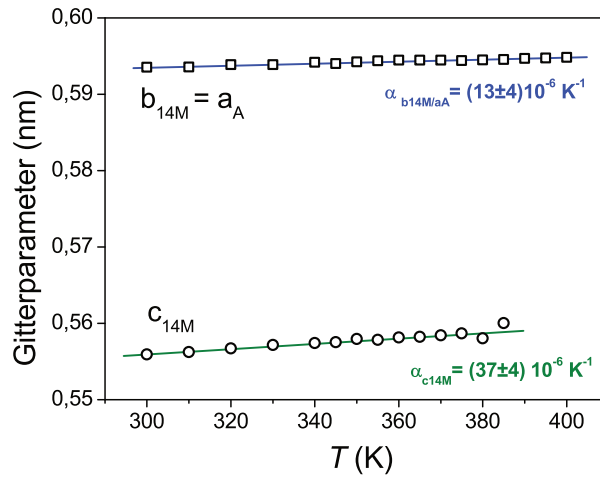


Abb. 4.9: Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter b_{14M} , a_A (die nicht unterschieden werden können) und c_{14M} , gemessen von tiefen zu hohen Temperaturen. Beim Abkühlen weichen die Werte nur unwesentlich ab. Die Regressionsgeraden sind farbig eingezeichnet, aus ihnen folgt der lineare Ausdehnungskoeffizient α , der für c_{14M} dreimal so groß ist wie für b_{14M} und a_A .

ren größer als in der Nähe der martensitischen Umwandlung.

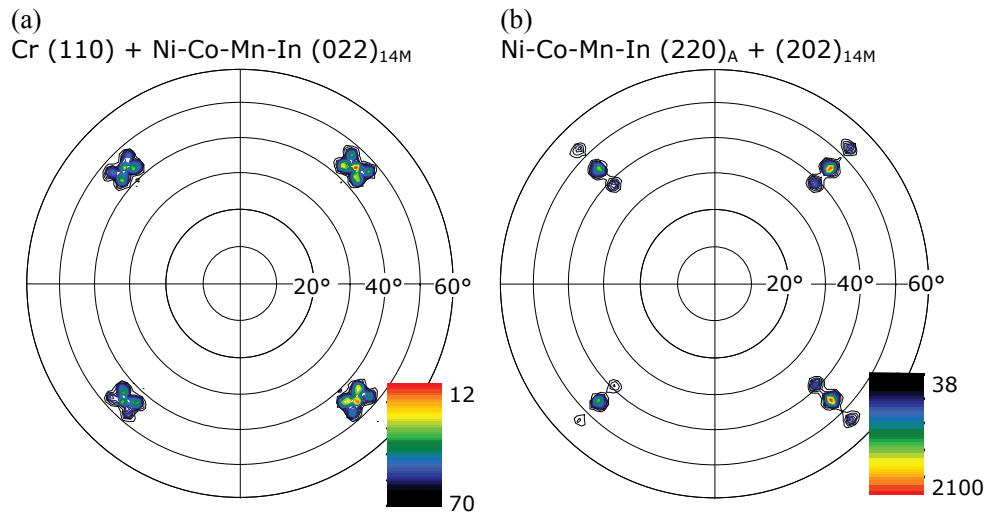
Insgesamt wurde in diesem Abschnitt ein reversibler martensitischer Phasenübergang beobachtet. Die Übergangstemperaturen sind in Tab. 4.5 angegeben. Die thermische Hysterese ist charakteristisch für einen Phasenübergang erster Ordnung. Die Intensität der Reflexe ändert sich hier aber nicht sprunghaft, sondern nimmt über einen großen Temperaturbereich stetig zu bzw. ab. Der Übergang vereint also Eigenschaften eines Phasenübergangs erster und zweiter Ordnung.

4.2.4 Nachweis epitaktischen Wachstums

Ein Hinweis auf epitaktisches Wachstum von Ni-Co-Mn-In hatte sich bereits durch die vierzählige Symmetrie der Polfiguren der $\{400\}$ -Ebenen des Martensits ergeben (siehe Abb. 4.7). Da im vorangegangenen Abschnitt durch Röntgenbeugung bei erhöhten Temperaturen gezeigt wurde, dass $a_A = b_{14M}$ gilt, kann durch Polfiguren der Cr (110) und Ni-Co-Mn-In (220)_A-Ebenen die Orientierung der Chrom- und Austenit-Einheitszelle relativ zum Substrat nachgewiesen werden (Abb. 4.10). Die Gitterabstände berechnen sich mit Gleichung (3.4). Die Ergebnisse sind für alle $\{220\}$ -Ebenen der Ni-Co-Mn-In-Phasen und die (110)-Ebene des Chrom in Tabelle 4.6 eingetragen. Die für Ni-Co-Mn-In (220)_A und Cr (110) gemessenen Polfiguren sind in Abb. 4.10 dargestellt. Der 2θ -Winkel für die Ni-Co-Mn-In (220)_A-Polfigur unterscheidet sich nur um $0,3^\circ$ vom Ni-Co-Mn-In (202)_{14M}. Das ist kleiner als die Reflexbreite des $(400)_A + (040)_{14M}$ bei $\psi=0$. Da die Reflexbreite mit größerem Kippwinkel durch wachsende Defokussierung sogar noch zunimmt [59], überschneiden sich die Reflexe des (220)_A und (202)_{14M}. Deshalb treten in der Polfigur Intensitäten für beide Gitterabstände auf. Das Gleiche gilt für Cr (110) und Ni-Co-Mn-In (022)_{14M}, die gemeinsam in der Polfigur erscheinen, da sich die Reflexpositionen in 2θ nur

Tab. 4.6: Abstände der $\{220\}$ -Ebenen im Ni-Co-Mn-In und (110)-Ebenen im Chrom, sortiert nach aufsteigendem 2θ

Verbindung	Netzebenen	d_{hkl} (nm)	2θ (°)
Ni-Co-Mn-In	$(220)_{14M}$	0,216	41,7
Ni-Co-Mn-In	$(202)_{NM}$	0,214	42,1
Ni-Co-Mn-In	$(220)_A$	0,210	43,0
Ni-Co-Mn-In	$(202)_{14M}$	0,209	43,3
Cr	(110)	0,204	44,4
Ni-Co-Mn-In	$(022)_{14M}$	0,203	44,6
Ni-Co-Mn-In	$(220)_{NM}$	0,194	46,8

**Abb. 4.10:** Polfiguren der Ni-Co-Mn-In $(220)_A$ und Cr (110) Netzebenen. Die zusätzlichen Reflexe bei $\psi \neq 45^\circ$ gehören zu den $\{220\}$ -Ebenen des 14M-Martensits, deren Reflexpositionen sich in 2θ nur um weniger als $0,3^\circ$ von Ni-Co-Mn-In $(220)_A$ bzw. Cr (110) unterscheiden. Die MgO [100] bzw. [010]-Richtung sind parallel zu den Hauptachsen der Polfiguren

um $0,2^\circ$ unterscheiden.

Beide Polfiguren enthalten zentrale Reflexe bei $\psi = 45^\circ$, $\phi = 45^\circ + n \cdot 90^\circ$ ($n = 0 \dots 3$). Die Hauptachsen der Polfiguren sind parallel zu MgO (100) bzw. MgO (010). Die Epitaxierelation lautet

$$\text{Ni-Co-Mn-In}(001)[100] \parallel \text{Cr}(001)[100] \parallel \text{MgO}(001)[110] \quad (4.3)$$

Die Chromeinheitszelle ist also relativ zur Substrateinheitszelle um 45° verdreht, die Ni-Co-Mn-In-Einheitszelle ist parallel zur Chromeinheitszelle. Das ist die Konfiguration mit der geringsten Verzerrung an den Grenzflächen. Die kristallographische Fehlanpassung f (Formel 2.11) beträgt 3,4% zwischen MgO und Cr und $-3,0\%$ zwischen Cr und Ni-Co-Mn-In. Die gleiche Epitaxierelation wurde an chromgepufferten Ni-Mn-Ga-Schichten nachgewiesen [60, 13].

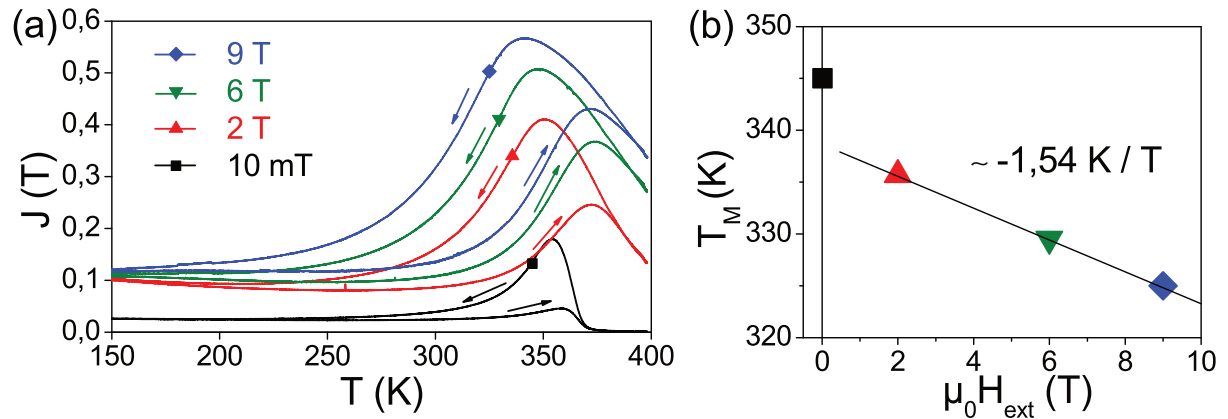


Abb. 4.11: Magnetische Polarisation J als Funktion der Temperatur $M(T)$ in externen Feldern von 10 mT bis 9 T. Unterhalb von 150 K treten keine weiteren Übergänge auf. (b) Wendepunkt aus $M(T)$ in Abhängigkeit vom äußeren Feld. Linearer Zusammenhang für Felder $> 1 \text{ T}$

4.3 Magnetische Eigenschaften

In diesem Abschnitt werden zuerst die aus massivem Ni-Co-Mn-In bekannten magnetischen Phasenumwandlungen an der im vorherigen Abschnitt strukturell untersuchten $\text{Ni}_{48}\text{Co}_5\text{Mn}_{35}\text{In}_{12}$ -Schicht nachvollzogen. Danach wird das Auftreten dieser Phasenumwandlung in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Depositionstemperatur beobachtet. Abschließend wird untersucht, ob eine antiferromagnetische Ordnung im Martensit nachgewiesen werden kann.

4.3.1 Konsequenzen der strukturellen Umwandlung für die magnetischen Eigenschaften

Um die Änderung der magnetischen Eigenschaften beim strukturellen Übergang zu untersuchen, wurde die magnetische Polarisation J in der Schichtebene als Funktion der Temperatur in verschiedenen äußeren Feldern zwischen 10 mT und 9 T gemessen (Abb. 4.11).

Vor jeder Messung wurde die Probe auf 400 K erwärmt, um einen definierten paramagnetischen Ausgangszustand zu erhalten. Beim Abkühlen im äußeren Magnetfeld von 10 mT ist die Polarisation oberhalb der Curietemperatur (T_C) von 369 K fast 0 und erreicht dann bei 354 K ein Maximum von 0,18 T und geht beim weiteren Abkühlen auf 0,03 T zurück. Dieser Wert bleibt bis zur minimalen Temperatur von 10 K konstant. Beim Erwärmen durchläuft die Polarisation ein geringeres Maximum von 0,05 T bei einer etwas höheren Temperatur von 360 K ehe sie bei T_C wieder verschwindet. Das Maximum der Polarisation beim Abkühlen fällt mit dem Einsetzen der strukturellen Transformation zusammen. Wiederholt man das gleiche Experiment im externen Magnetfeld von 2 T, so erreicht die Polarisation beim Kühlen zuerst ein Maximum von 0,41 T bei 350 K, durchläuft dann ein schwach ausgeprägtes Minimum von 0,09 T bei 211 K und steigt danach leicht an (0,10 T

bei 150 K). Beim erneuten Aufheizen wird das schwach ausgeprägte Minimum erst bei 290 K erreicht. Ein im Vergleich zur Niedrigfeldmessung deutlicher ausgeprägtes Maximum von 0,25 T wird oberhalb T_C bei 372 K beobachtet. Die Maxima der Kühl- und Heizkurve sind 22 K gegeneinander verschoben. Diese große Hysterese in der Transformation wurde auch bei der Untersuchung der strukturellen Transformation beobachtet (siehe 4.2.3).

Wiederholt man die Messungen bei 6 T und 9 T, so verschiebt sich das Maximum in der Kühlkurve zu immer niedrigeren Temperaturen. Die Transformation in den nichtmagnetischen Martensit setzt also im stärkeren Magnetfeld immer später ein. Die Martensittemperatur T_M wird hier als der Wendepunkt der Polarisierung beim Abkühlen unterhalb des Polarisations-Maximums definiert. In Abb. 4.11b ist T_M als Funktion des äußeren Feldes aufgetragen. Mit Ausnahme von T_M bei 10 mT folgen die Werte einem linearen Verlauf, $dT_M/\mu_0 dH_{\text{ext}} = -1,54 \text{ K/T}$. Der Anstieg ist geringer als in massiven Einkristallen, wo bis zu -8 K/T beobachtet werden [61]. Die Abweichung vom linearen Verlauf für niedrige Felder wurde von Vasiliev et al. [62] in einer Massivprobe beobachtet. Sie geben als Ursache an, dass die Polarisierung des Austenits in der Nähe der Curietemperatur abfällt, was in der Clausius-Clapeyron-Gleichung nicht berücksichtigt wird. Mit der Clausius-Clapeyron-Gleichung (2.3) kann die totale magnetische Entropieänderung $\Delta S_{\text{mag}}^{\text{total}}$ berechnet werden. Es wird angenommen, dass die Magnetisierung des Martensits verschwindet. Dann ist $\Delta J = J_A - J_M = J_A$.

Aus 2.3 folgt

$$\Delta S_{\text{mag}}^{\text{total}} = - \left(\frac{dT_M}{\mu_0 dH_{\text{ext}}} \right)^{-1} \cdot \frac{1}{\mu_0} \cdot J_A \quad (4.4)$$

$$= - \left(-1,54 \frac{\text{K}}{\text{T}} \right)^{-1} \cdot \frac{1}{\mu_0} \cdot 0,57 \text{ T} \quad (4.5)$$

$$= 294540 \frac{\text{J}}{\text{m}^3 \cdot \text{K}} = 36,2 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot \rho \quad (4.6)$$

mit der aus der Zusammensetzung und der Gitterkonstanten folgenden Dichte von $\rho = 8130 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ im Austenit. Die Sättigungspolarisation im martensitischen Zustand beträgt bei 2 T im Minimum bei 211 K 0,09 T. In massiven Proben wird im Temperaturbereich zwischen Martensit-Finistemperatur und der magnetischen Ordnungstemperatur des Martensits bei 2 T nur eine Polarisierung von weniger als 0,03 T gemessen (Wert entnommen aus Abb. 2.6). Die Ursache dafür ist entweder, dass der Martensit schon bei M_F magnetisch ordnet oder dass ein großer Anteil des ferromagnetischen Restaustenits an der Grenzfläche zur Pufferschicht zurückbleibt.

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass epitaktische Ni-Co-Mn-In-Schichten im Austenit ferromagnetisch sind und bei der strukturellen Umwandlung zum großen Teil in einen nichtmagnetischen Martensit umwandeln. Die Hysterese der temperaturabhängigen Polarisierung ist mit der Hysterese der Röntgenintensitäten bei der strukturellen Umwandlung

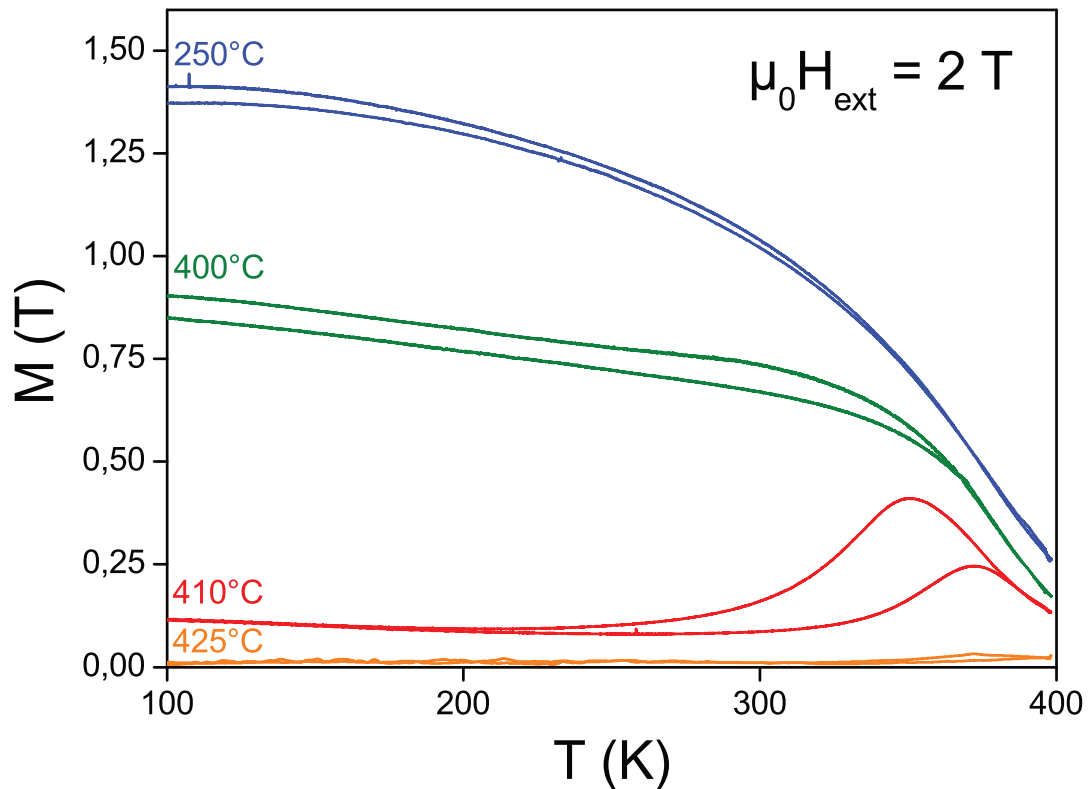


Abb. 4.12: Magnetische Polarisation als Funktion der Temperatur im Magnetfeld von 2 T für bei verschiedenen Depositionstemperaturen hergestellte Schichten.

vergleichbar. Die Umwandlung wird von externen Magnetfeldern zu tieferen Temperaturen verschoben, weil der Austenit als die Phase mit der höheren Polarisation im Magnetfeld energetisch bevorzugt wird.

4.3.2 Einfluß der Depositionstemperatur und der Zusammensetzung auf die Umwandlung

Die Analyse der Struktur bei Raumtemperatur hatte gezeigt, dass die Depositionstemperatur entscheidet, ob eine martensitische Umwandlung stattfinden kann (siehe Abs. 4.2.1). Gleichzeitig hat die Depositionstemperatur einen Einfluss auf die Zusammensetzung. Von massivem Ni-Co-Mn-In ist bekannt, dass die Umwandlungstemperatur mit steigendem e/a -Verhältnis zunimmt, also wiederum von der Zusammensetzung abhängt (Abs. 2.4). In diesem Abschnitt wird an Proben, die bei verschiedenen Abscheidetemperaturen hergestellt wurden, die Umwandlung als Funktion der Abscheidetemperatur und der Zusammensetzung genauer untersucht. Es handelt sich dabei um die Serie, an der auch die chemische Ordnung als Funktion der Temperatur untersucht wurde, wobei die Schichtzusammensetzung aber variierte (Serie zu Target 3, siehe 4.2.1). Die magnetostrukturelle Transformation wird in diesem Abschnitt anhand der magnetischen Polarisation als Funktion der Temperatur in einem Magnetfeld von 2 T nachgewiesen (Abb. 4.12).

Die bei 250 °C hergestellte Probe zeigt die gleiche Temperaturabhängigkeit der Polari-

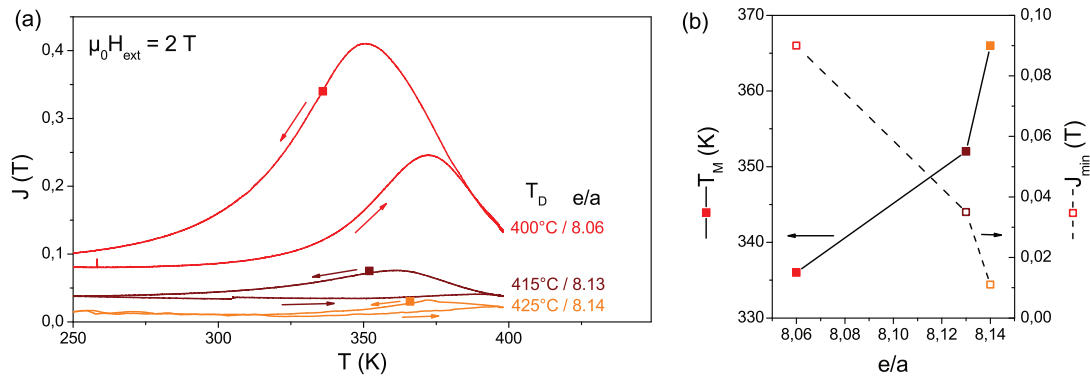


Abb. 4.13: (a) Magnetisierung als Funktion der Temperatur im Bereich des martensitischen Übergangs für drei Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen T_D abgeschieden wurden und eine unterschiedlicher Zusammensetzung (e/a) haben. (b) Umwandlungstemperatur T_M und minimale Magnetisierung im Martensit J_{min} als Funktion des e/a -Verhältnisses.

sation wie ein reiner Ferromagnet. Die Polarisation steigt beim Abkühlen kontinuierlich, an. Der geringe Unterschied zwischen Heiz- und Kühlkurve könnte ein Einfluss der Temperaturmessung im Magnetometer sein. Die Temperatur wird nicht direkt auf der Probe, sondern einige Zentimeter entfernt gemessen. Dadurch entsteht eine geringe Hysterese, die aber nicht mit einem Phasenübergang verbunden ist.

Die bei 400°C hergestellte Schicht wurde bei der strukturellen Untersuchung als bei Raumtemperatur nicht martensitisch charakterisiert. Tatsächlich ist die Magnetisierung bei Raumtemperatur sehr hoch und verringert sich nicht beim Abkühlen. Der Verlauf weicht von dem eines reinen Ferromagneten aber deutlich ab. Unterhalb von 300 K steigt die Polarisation nur linear an. Man beobachtet eine Hysterese, die sich über den gesamten Temperaturbereich erstreckt und zu groß ist, als dass man sie mit einem Messfehler der Temperatur erklären könnte.

Die bei einer nur 10 K höheren Abscheidetemperatur von 410°C hergestellte Schicht zeigt eine martensitische Transformation. Diese Probe wurde in den vorhergehenden Abschnitten bereits auf die strukturelle und magnetische Transformation untersucht. Die bei 425°C hergestellte Probe ist ebenfalls bei Raumtemperatur martensitisch, ihre Polarisation ist auch bei hohen Feldern sehr gering, so dass sie in der Größenordnung des Rauschens im Messgerät liegt. Der Anteil an Restaustenit ist also sehr gering. Der martensitische Übergang dieser Probe liegt teilweise oberhalb von 400 K. Die Transformation ist nur durch eine kleine Polarisationsänderung mit Hysterese bei etwa 380 K erkennbar (siehe Vergrößerung in Abb. 4.13). Anhand der Polarisationsmessungen als Funktion der Temperatur lässt sich der Einfluss der Zusammensetzung (dargestellt durch das e/a -Verhältnis) auf die Umwandlungstemperatur untersuchen. Die magnetische Umwandlung dreier Proben mit unterschiedlichem e/a -Verhältnis ist in Abb. 4.13a dargestellt (Proben bei 400°C und 425°C entsprechen Abb. 4.12). Aus diesen Messungen wurde die martensitische Umwandlungstemperatur T_M und die minimale Polarisation im Martensit entnommen und

als Funktion des e/a -Verhältnis aufgetragen (Abb. 4.13b). Die Umwandlungstemperatur nimmt, wie auch im massivem Ni-Co-Mn-In (siehe Abs. 2.4), mit steigendem e/a -Verhältnis zu. Gleichzeitig nimmt die minimale magnetische Polarisierung im martensitischen Zustand ab. Dies könnte zum einen ein Effekt der veränderten Zusammensetzung sein. Andererseits führt vermutlich eine höhere Abscheidetemperatur zu einer höheren chemischen Ordnung, so dass ein größerer Anteil der Schicht in den Martensit umwandeln kann. In diesem Abschnitt wurde die Aussage von Abs. 4.2.1, in dem die Struktur als Funktion der Abscheidetemperatur untersucht wurde, bestätigt: Die Umwandlung kann nur für Schichten mit einer Depositionstemperatur von über 400 °C erfolgen. Gleichzeitig führt eine höhere Depositionstemperatur zu einer niedrigeren minimalen Magnetisierung im Martensit. Die von massivem Ni-Co-Mn-In bekannte Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur vom e/a -Verhältnis konnte hier auch für dünne Ni-Co-Mn-In-Schichten gezeigt werden. Der Zusammenhang ist nicht linear, bei den Proben mit der sehr geringen Polarisierung ist die Bestimmung von T_M aber auch stärker fehlerbehaftet.

4.3.3 Magnetfeldinduzierter Austenit

Ein äußeres Magnetfeld führte dazu, dass die thermische Umwandlung zu tieferen Temperaturen verschoben wird (siehe Abs. 4.3.1). Der Austenit wird durch das Magnetfeld stabilisiert. Man erwartet also, dass man bei Temperaturen unterhalb von A_F durch ein Magnetfeld eine Umwandlung in den Austenit induzieren kann.

Es wurde bei verschiedenen Temperaturen im Intervall von 200 K bis 398 K untersucht, ob ein Magnetfeld eine Umwandlung in den Austenit hervorruft. Vor jeder Messung wurde die Probe zuerst auf 50 K unterkühlt, um in einen vollständig martensitischen Zustand zu gelangen. Danach wurde die Polarisierung in Abhängigkeit vom Feld von 0 T bis 9 T und von 9 T bis 0 T gemessen (Abb. 4.14).

Bei 200 K, also weit unterhalb der martensitischen Transformation, wird die Probe schon im Feld von 0,5 T gesättigt. Die Polarisierung bleibt danach fast konstant bei 0,09 T. Dieser Wert wurde auch in den temperaturabhängigen Polarisationskurven gemessen. Die Kurve zeigt keine Hysterese. Dieses Verhalten entspricht dem eines weichen Ferromagneten und wird dem Restaustenit zugeordnet. Um den Unterschied zwischen reversiblen und irreversiblen Anteil der magnetisch induzierten Transformation zu ermitteln, wurde bei 340 K die Polarisationsmessung zweimal durchgeführt: Einmal nach Unterkühlung auf 50 K und danach ein zweites Mal ohne erneute Unterkühlung. Die erste Messung („Neukurve“) zeigt erst einen starken Anstieg auf 0,08 T bei $\mu_0 H_{\text{ext}} = 0,16$ T. Danach ist die Probe aber nicht gesättigt, sondern die Polarisierung steigt mit wachsendem Feld ungefähr linear bis auf 0,21 T. Der Anteil des Austenit hat also durch das hohe Magnetfeld zugenommen. Verringert man das äußere Feld, ist der Anstieg der Polarisierung viel geringer. Dadurch entsteht eine große Hysterese, die sich erst bei 0,1 T wieder schließt. Bei der zweiten Messung der $J(H)$ -Kurve bei 340 K ohne Unterkühlung ist die Sättigungspolarisation im

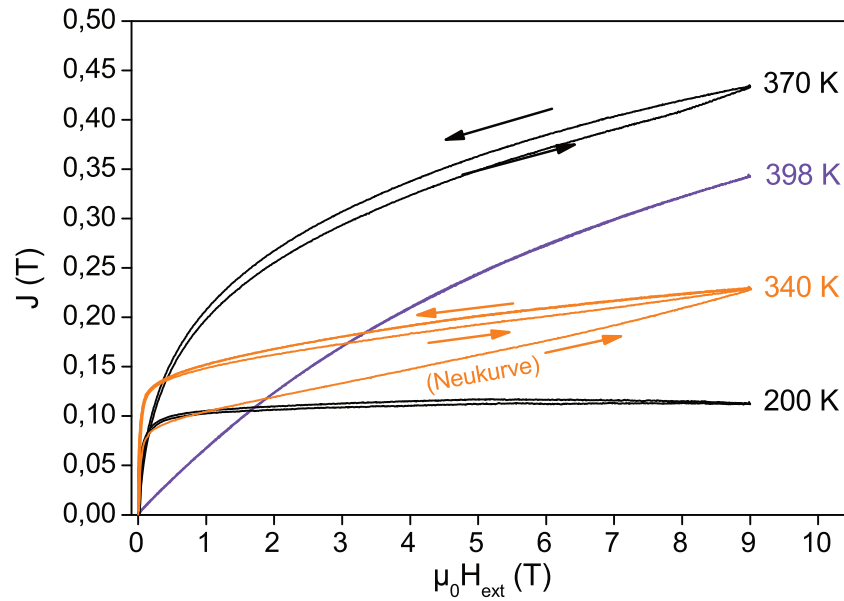


Abb. 4.14: Magnetische Polarisation in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld. Vor jeder Hysteresekurve wurde die Probe auf 200 K unterkühlt. Bei 340 K ist die erste Messung nach Unterkühlung (bezeichnet als Neukurve) und eine erneute Messung ohne Unterkühlung dargestellt. Der Zweig für abnehmendes äußeres Magnetfeld fällt für beide Messungen genau zusammen.

geringen Feld viel höher als bei der Neukurve. Der magnetisch induzierte Austenit hat sich also zum großen Teil nicht wieder in den Martensit umgewandelt. Die Hysterese der zweiten $J(H)$ -Kurve ist sehr klein im Vergleich zur Neukurve. Im Feld von 9 T ist also nur ein hauptsächlich irreversible MIA möglich.

Bei 370 K ist die magnetische Hysterese ebenfalls sehr gering, da die Probe schon thermisch umgewandelt hat. Bei 398 K, oberhalb von T_C , hat $J(H)$ keine Hysterese mehr. Die relativ hohe Polarisation von 0,3 T im Feld von 9 T ist vermutlich die Folge von kurzreichweitiger Ordnung im Austenit.

4.3.4 Entropieänderung und magnetokalorische Eigenschaften

Die untersuchte $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{38}\text{In}_{12}$ -Schicht zeigt eine reversible thermische Umwandlung und in Magnetfeldern bis 9 T eine irreversible magnetfeldinduzierte Umwandlung. In diesem Abschnitt soll die Änderung der Entropie bei diesen Umwandlungen bestimmt werden. Von Massivenmaterialien ist bekannt, dass Ni-Co-Mn-In durch die magnetfeldinduzierte Umwandlung einen inversen magnetokalorischen Effekt zeigt, dass heißt sich beim adiabatischen Anlegen eines Feldes abkühlt (siehe 2.2).

Durch Gleichung (2.10) kann die Entropieänderung aus der vom Magnetfeld und der Temperatur abhängigen magnetischen Polarisation berechnet werden.

Um die Entropieänderung in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen, wurde bei die Polarisation in definierten Temperaturschritten von 200 K bis 398 K in Abhängigkeit vom Magnetfeld im Bereich von 0 T bis 9 T gemessen (Abb. 4.15a). Zuerst wurde die Probe auf

50 K unterkühlt. Dann wurde $J(H)$ bei 200 K gemessen. Danach wurde $J(H)$ bei 250 K und allen weiteren Temperaturen gemessen, ohne die Probe vorher erneut zu unterkühlen. Die Temperaturschritte zwischen 300 K und 320 K auf 5 K und zwischen 320 K und 370 K auf 2 K reduziert, weil in diesem Bereich die größten Änderungen zu erwarten sind. Wie man anhand der $J(T)$ -Messungen (siehe 4.11) erwartet, steigt die Polarisierung unterhalb der Curietemperatur mit der Temperatur deutlich an. Da zwischen den einzelnen Messungen nicht unterkühlt wurde, handelt es sich, außer bei 200 K, nicht um „Neukurven“. Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, dass $J(H)$ ohne vorhergehende Unterkühlung einen viel kleineren Anstieg hat. Um ΔS zu bestimmen, wurde Gleichung (2.10) für jedes Temperaturintervall $[T_i, T_{i+1}]$ ausgewertet. Das Integral wurde numerisch im Programm Origin berechnet. Anschaulich entspricht es der Differenz der Fläche unter zwei aufeinanderfolgenden $M(H)$ -Kurven. Die Fläche ist beispielhaft in Abb. 4.15a zwischen $M(H)$ bei 340 K und 350 K bei Integration bis 9 T eingezeichnet. Die Entropieänderung wurde über dem Mittelwert des Temperaturintervalls aufgetragen (Abb. 4.15b).

Die Entropieänderung ist wie erwartet positiv und hat ein Maximum von $8,8 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$ bei 353 K und einer Magnetfeldänderung von 0 auf 9 T. Oberhalb von T_C wird ΔS_{mag} negativ, weil in der Nähe der Curietemperatur die Polarisierung des Austenits geringer wird und damit ein (normaler) MKE verbunden ist. Die maximal magnetisch induzierbare Entropieänderung ist nur ein Bruchteil der totalen Entropieänderung der martensitischen Umwandlung (siehe 4.3.1), weil das Magnetfeld von 9 T wiederum nicht für eine vollständige Transformation ausreicht. Die Stärke des magnetokalorischen Effekts in der untersuchten Schicht wird in der Diskussion mit massivem Ni-Co-Mn-In und Ni-Mn-Ga-Schichten verglichen (siehe 5.3).

4.3.5 Antiferromagnetismus im Martensit

In allen bisherigen Untersuchungen in dieser Arbeit wurde der Martensit als „nichtmagnetisch“ bezeichnet. Während durch Untersuchungen an Massivproben belegt ist, dass bei Temperaturen unterhalb von T_C^A eine magnetische Ordnung existiert, ist die Frage für den Temperaturbereich zwischen T_C^A K und der Umwandlung in den Austenit noch nicht eindeutig beantwortet (siehe Abs. 2.5.2).

Die Grundidee zum Nachweis antiferromagnetischer Ordnung im Martensit ist, eine weichmagnetische Fe-Pd-Schicht auf der Ni-Co-Mn-In-Schicht zu deponieren und den Schichtstapel auf Exchange Bias zu untersuchen (Abb. 4.16a.ii). Um zu untersuchen, ob bei einer bestimmten Temperatur T Exchange Bias auftritt, wurde die Probe zuerst auf 400 K erwärmt. Danach wurde ein Magnetfeld parallel zum Substrat angelegt und die Probe im Feld auf die Temperatur T abgekühlt. Dort wurde vom hohen Feld ausgehend eine $J(H)$ -Hysteresekurve gemessen.

Neben der Grenzfläche zwischen Fe-Pd und dem Martensit treten aber noch weitere

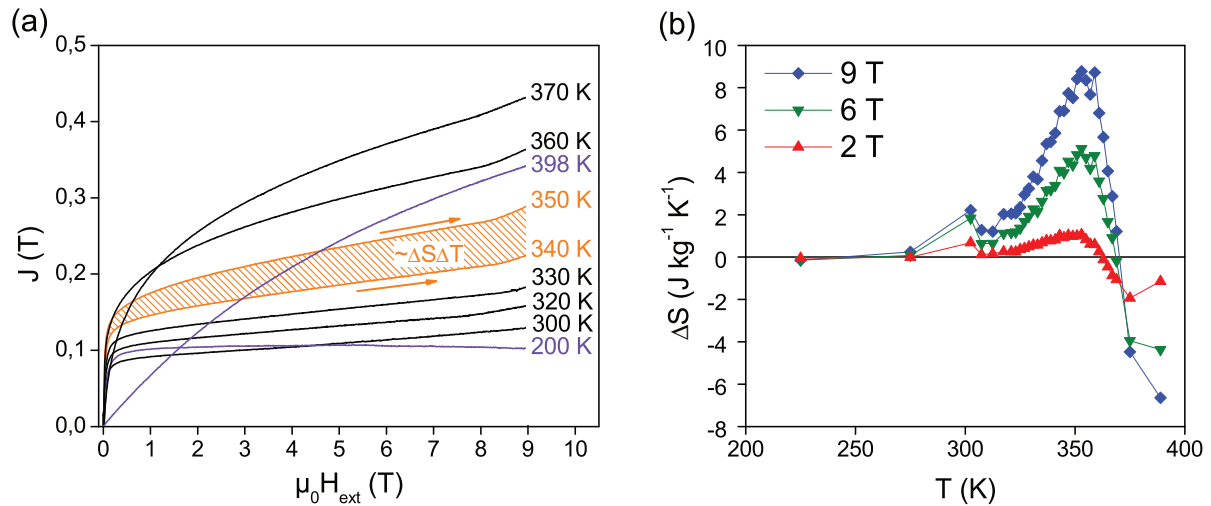


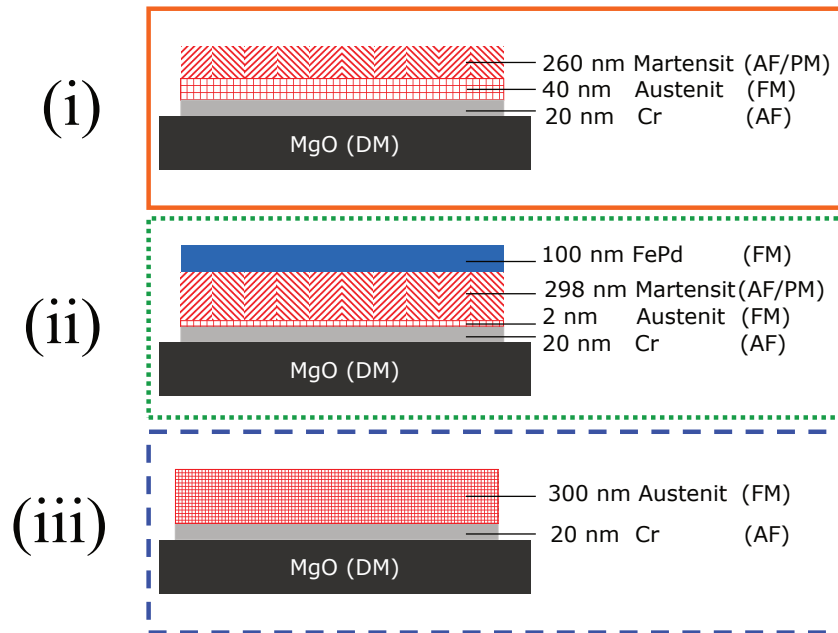
Abb. 4.15: Auswertung der Umwandlungsentropie (a) Die Polarisation wurde als Funktion des zunehmenden äußeren Magnetfeldes gemessen. Dabei wurde bei 200 K begonnen und in definierten Temeratorschritten ΔT ohne erneute Unterkühlung eine Kurve nach der anderen bis zu 398K gemessen. Zur besseren Übersicht ist nur eine Auswahl dargestellt. Zwischen 300K und 320K betrug ΔT 5 K und zwischen 320K und 370K 2K. In Gleichung (2.10) geht die Differenz der Fläche unter zwei benachbarten $J(H)$ -Kurven ein (beispielhaft zwischen zwei Kurven schraffiert). (b) Für alle Intervalle der $J(H)$ -Messungen wurde die Entropieänderung bestimmt. Dazu wurde in Gleichung (2.10) für jedes Temperaturintervall separat bis 2T, 6T und 9T integriert. Die Punkte sind immer in der Mitte des Temperaturintervalls aufgetragen.

Grenzflächen im Schichtsystem auf, an denen Exchange-Bias prinzipiell möglich ist:

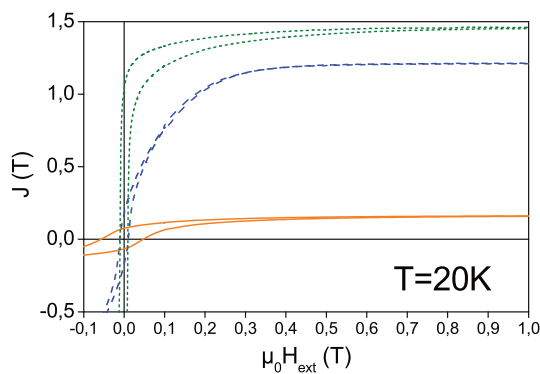
Grenzfläche Martensit-Austenit Die Grenzfläche zwischen Austenit und Martensit entsteht durch die martensitische Transformation und ist atomar scharf. Die Kopplung zwischen den Momenten sollte deshalb sehr ausgeprägt sein. Da immer Restaustenit am Substrat vorhanden ist, tritt diese Grenzfläche in allen Schichten auf, die oberhalb von Raumtemperatur martensitisch umwandeln.

Grenzfläche Austenit-Chrom Durch Vorversuche wurde festgestellt, dass die Chrompufferschicht für ein zusammenhängendes Schichtwachstum und eine gute Epitaxie notwendig ist. Da Chrom unterhalb von Raumtemperatur antiferromagnetisch ist und immer an den Restaustenit grenzt, kann auch an dieser Grenzfläche Exchange-Bias auftreten.

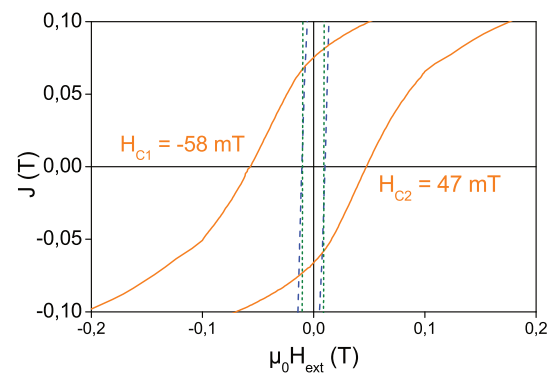
Der Exchange Bias zwischen dem weichmagnetische Fe-Pd und dem Martensit kann also nicht unabhängig untersucht werden, weil in der Probe auch die beiden andere Grenzflächen enthalten sind. Um zu bestimmen, an welcher Grenzfläche tatsächlich Exchange Bias auftritt, wurden deshalb drei unterschiedliche Schichtstapel (Abb. 4.16a) untersucht:



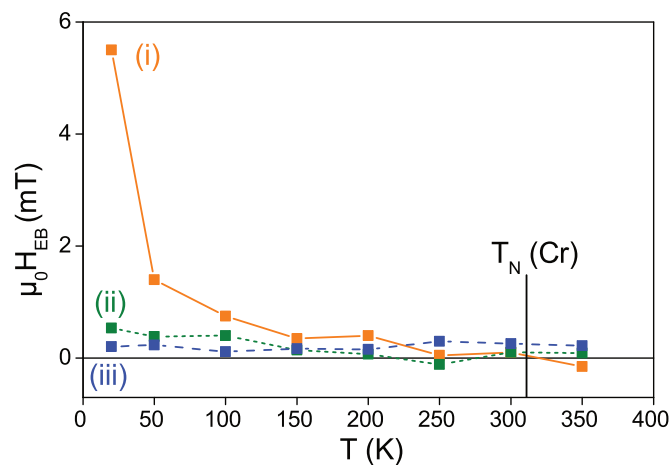
(a) Auf Kopplung zwischen antiferro- und ferromagnetischer Ordnung (Exchange Bias) untersuchte Schichtstapel (i) Ni-Co-Mn-In-Schicht mit einem hohen Anteil an Restaustenit auf Chrompuffer (ii) weichmagnetische Fe-Pd-Schicht auf Ni-Co-Mn-In-Schicht mit geringem Anteil an Restaustenit auf Chrompuffer (iii) nicht umwandelnde Austenitschicht auf Chrompuffer



(b) Magnetisierungskurven für alle drei Schichtarchitekturen. Die Proben wurden im externen Feld von 2 T auf 20 K gekühlt.



(c) Die Hysteresekurve für Stapel I ist entlang der Feldachse verschoben.



(d) Auswertung der Magnetisierungskurven bei verschiedenen Temperaturen ergibt Exchange-Bias-Feld $\mu_0 H_{EB}$ für alle drei Schichtstapel als Funktion der Temperatur.

Abb. 4.16

(i) Schichtstapel Ni-Co-Mn-In-Martensit/Austenit/Chrom In der auch in den vorhergehenden Abschnitten untersuchten Ni-Co-Mn-In-Schicht auf Chrom existiert ein großer Anteil Austenit. Sollte der Martensit antiferromagnetisch sein, so kann Exchange Bias hier sowohl zwischen Martensit und Austenit als auch zwischen Austenit und Chrom auftreten.

In diesem Schichtsystem tritt Exchange Bias auf. Die Probe zeigt eine sehr geringe Verschiebung der magnetischen Hysteresenkurven von 0,4 mT unterhalb von 150 K. Die Verschiebung steigt aber unterhalb von 50 K stark an und beträgt maximal 5,5 mT bei 20 K.

(ii) Schichtstapel $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ /Ni-Co-Mn-In-Martensit/Austenit/Cr Eine Ni-Co-Mn-In Schicht wurde bei 425° auf Chrom abgeschieden. Bei dieser Temperatur tritt nur sehr wenig Restaustenit auf (siehe Abs. 4.3.2). Auf dieser Schicht wurden 100 nm $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ abgeschieden. Sollte der Martensit antiferromagnetisch ordnen, kann zwischen Fe-Pd und Martensit, zwischen Martensit und Austenit und zwischen Austenit und Chrom Exchange Bias auftreten. Durch die geringe Schichtdicke ist der Exchange Bias mit dem Austenit aber möglicherweise unterdrückt.

In diesem Schichtsystem tritt bei höheren Temperaturen keine und unterhalb von 100 K eine geringe Verschiebung von maximal 0,5 mT auf. Ein ausgeprägter Exchange Bias wird also nicht beobachtet. Sollte der Martensit antiferromagnetisch sein, so lässt die Grenzfläche zum Fe-Pd keine Kopplung zu. Der Austenit ist möglicherweise so dünn, dass er nicht signifikant zum Messsignal im Magnetometer beiträgt.

(iii) Schichtstapel Ni-Co-Mn-In-Austenit/Chrom Da an der Grenzfläche zwischen Fe-Pd und Martensit kein Exchange-Bias auftritt, bleibt die Frage zu klären, ob im Schichtstapel (i) der Exchange Bias nur zwischen Martensit und Austenit auftritt oder ob auch eine Kopplung zwischen Austenit und Chrom beiträgt. Dazu wurde der Exchange Bias zwischen einer im ganzen Temperaturbereich austenitischen Schicht und ihrem Chrompuffer untersucht. Auch hier tritt keine signifikante Verschiebung der Hysteresekurve auf.

Also tritt allein im Schichtstapel (i) EB auf. Da man im Schichtstapel (iii) keinen EB nachweisen konnte, ist vermutlich Kopplung zwischen dem weichmagnetischen Austenit und dem antiferromagnetisch geordneten Martensit die Ursache für die Verschiebung der Hysteresekurve.

Damit können die Ergebnisse der Untersuchung an massiven Proben bestätigt werden, dass bei sehr tiefen Temperaturen im Martensit magnetische Ordnung auftritt. Der Exchange Bias entsteht dort vermutlich zwischen Restaustenit an den Korngrenzen und dem antiferromagnetischen Martensit. Für den mittleren Temperaturbereich ist aber auch durch die Untersuchung am Schichtstapel keine weitergehende Aussage möglich: Entweder der Austenit ist tatsächlich paramagnetisch oder die Blocking-Temperatur für die

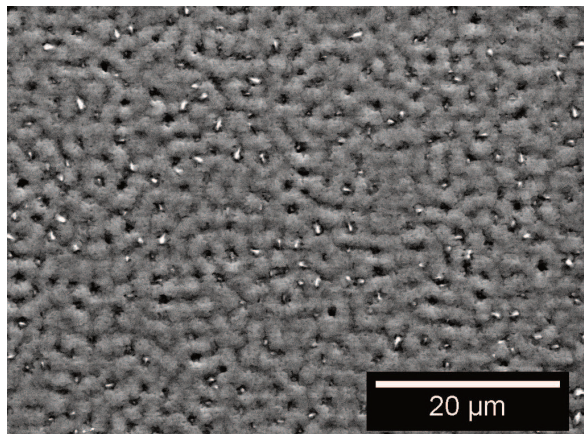
Kopplung zwischen Austenit und Martensit ist überschritten.

4.4 Schichtmorphologie und martensitisches Gefüge

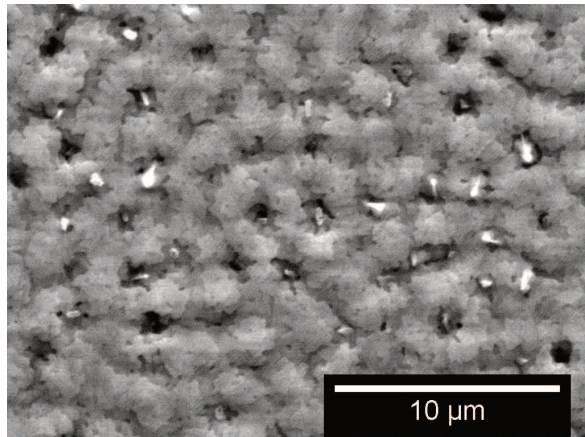
Da die martensitische Transformation durch Keimbildung an der Oberfläche der Schicht beginnt (siehe Abs. 4.2.3), stehen die bei der Abscheidung entstandene Schichtmorphologie und das bei der martensitischen Transformation entstehende Gefüge in Wechselwirkung. Außerdem wird das martensitische Gefüge vom Substrat kontrolliert, das keine makroskopische Längenausdehnung zulässt. Um die elastische Energie zu minimieren, entstehen Zwillingsgrenzen, die zu einer charakteristischen Topographie führen. Die Strukturuntersuchung in Abs. 4.2.2 hat die Koexistenz von 14M und makroskopischem NM Martensit in der Schicht ergeben. Analog zu den Beobachtungen von Kaufmann an Ni-Mn-Ga [31] sollten 14M und NM eine unterschiedliche Topographie hervorrufen. Dazu wurde die Oberfläche der auch bisher analysierten $\text{Ni}_{48}\text{Co}_5\text{Mn}_{35}\text{In}_{12}$ -Schicht bei Raumtemperatur, also im martensitischen Zustand, mit dem Rasterelektronenmikroskop und dem Atomkraftmikroskop untersucht (Abb. 4.17). In allen Darstellungen entsprechen die Bildkanten den Substratkanten, also der Mgo [100] und [010]-Richtung.

Wachstumsmorphologie Im Sekundärelektronenkontrast (Abb. 4.17a) erkennt man eine raue Oberfläche mit Gräben und Löchern in einem Abstand von $2 - 3 \mu\text{m}$. Bei der höheren Vergrößerung in (4.17b) sieht man, dass die Inseln nicht rund sondern eher terrassenartig aufgebaut sind. Teilweise sind in den Löchern $\approx 1 \mu\text{m}$ große helle Bereiche zu erkennen. Diese große Ausbeute an Sekundärelektronen spricht für Strukturen mit scharfen Kanten und Ecken, möglicherweise facettierte Körner. Untersucht man die Topographie im AFM, ergibt sich ein qualitativ identisches Bild, wobei die maximalen Höhenunterschieden (Abb. 4.17e) an der Schichtoberfläche 80 nm betragen. Die Löcher reichen bei einer mittleren Schichtdicke von 300 nm nicht bis auf das Substrat durch. Die Schichtmorphologie wird also vermutlich durch das Zusammenwachsen von Inseln bestimmt.

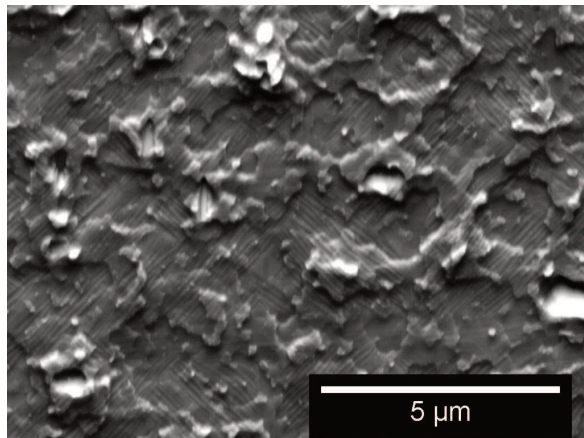
Martensitisches Gefüge Das martensitische Gefüge wird im REM am besten im FSD-Rückstreuelektronenbild abgebildet (Abb. 4.17c,d). Fast im gesamten Bildausschnitt erkennt man verschiedene Gruppen aus je etwa zehn, zu den Substradiagonalen parallelen, $2 - 3 \mu\text{m}$ langen Linien. Von epitaktischen Ni-Mn-Ga-Schichten ist diese charakteristische Oberflächentopographie von 14M-Varianten bekannt. Bei den Linien handelt es sich um die Spuren von (101)-Zwillingsgrenzen [13, 33, 31, 34]. Thomas et al. haben gezeigt, dass in einer epitaktischen Schicht zwischen den 14M-Varianten nur (101)-Zwillingsgrenzen auftreten. Die vom martensitischen Gefüge erzeugte Topographie wurde im AFM vermessen (Abb. 4.17f). Dabei wurde das Höhenprofil über eine Gruppe von Zwillingen ausgewertet (Abb. 4.18a). Der sägezahn-artige Verlauf mit einer Amplitude von $2 - 6 \text{ nm}$ und



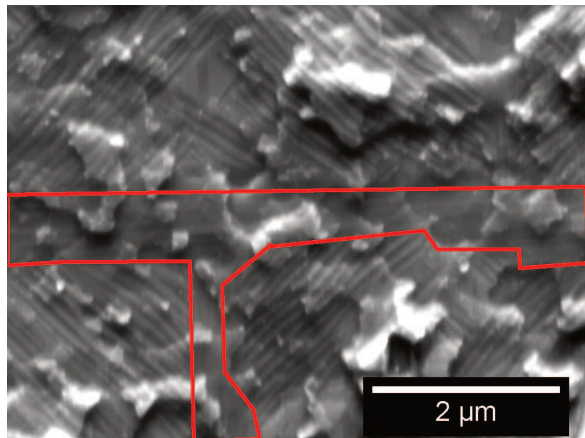
(a) Abbildung der rauen Oberfläche durch Auswertung der Sekundärelektronenausbeute mit geringer Vergrößerung.



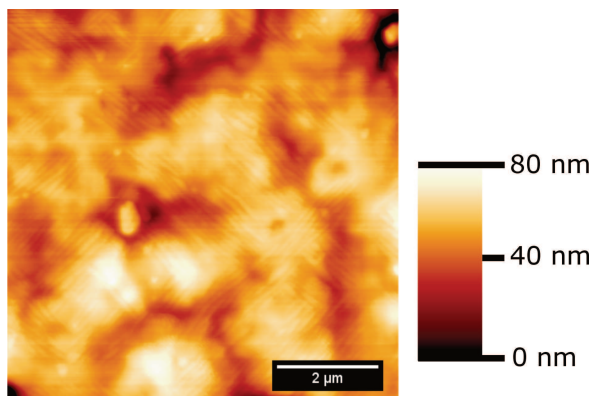
(b) Terrassierte Inseln und facettierte Körner im Sekundärelektronenkontrast.



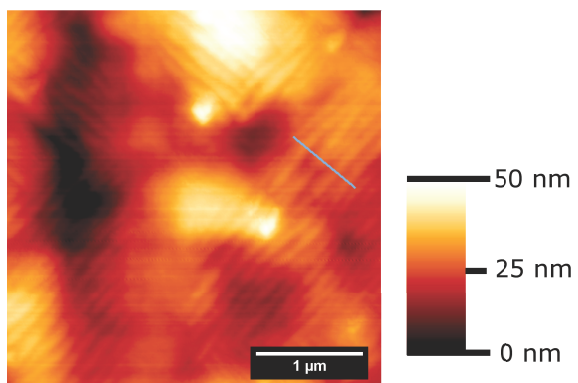
(c) Abbildung des Gefüges durch Auswertung der elastisch rückgestreuten Elektronen unter einem Glanzwinkel von 70° (FSD-Detektor) ergibt hauptsächlich Orientierungskontrast



(d) Maximale Vergrößerung des durch Orientierungskontrast bestimmten Bildes. Der nicht verzwilligte Bereich ist rot umrandet.



(e) AFM-Aufnahme der Schichttopographie. Die Höhe ist entsprechend der Skala farbkodiert.



(f) Höchstaufösende Abbildung der Topographie. Entlang der Linie wurde das Höhenprofil quantitativ ausgewertet.

Abb. 4.17: Abbildungen der Schichtmorphologie.

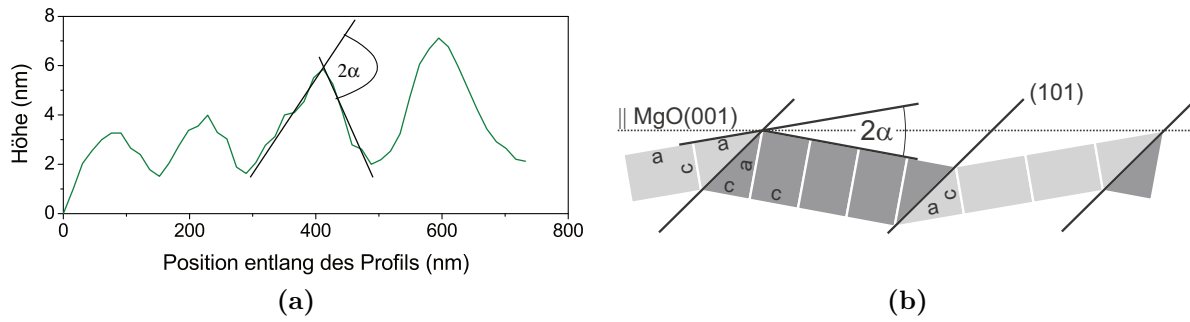


Abb. 4.18: (a) Höhe entlang des Profils aus dem AFM-Bild 4.17f. Die Höhe des ersten Messpunkts wird als 0 definiert. Die Flanken des Sägezahn-artigen Verlaufs schließen den charakteristischen Winkel 2α ein. Durch die unterschiedlichen Längenskalen in x- und y-Achse ist der Winkel stark überhöht dargestellt. (b) Modell für das Oberflächenprofil der martensitischen Schicht. Es entsteht durch die mesoskopische Verzwillingen von 14M-Varianten. Die Einheitszellen des 14M sind in der orthorhombische Näherung dargestellt. Die Zwillingsgrenzen sind parallel zu Ni-Co-Mn-In $(101)_A$. Die gestrichelte Linie entspricht der Profillinie in 4.17f und ist parallel zur Substratebene [33].

Tab. 4.7: Mit Formel 4.7 berechnete Winkel α für die drei theoretisch möglichen Zwillingsgrenzen im 14M Martensit. Die Gitterkonstanten wurden Tab. 4.3 entnommen.

Zwillingsgrenze	α (°)
a-b	1,8
a-c	3,7
b-c	1,9

einer Periodizität von $\approx 200\text{nm}$ kann mit einem geometrischen Modell erklärt werden (Abb. 4.18)b [33]. Die Einheitszellen des 14M sind in der orthorhombischen Näherung als Rechtecke schematisch dargestellt. Einheitszellen der gleichen Orientierung bilden eine 14M-Variante. Die Varianten sind durch (101) -Zwillingsgrenzen verbunden, die unter einem Winkel von 45° zur Substratoberfläche verlaufen. Die Varianten schließen untereinander den Winkel 2α ein, der von den Gitterparametern des 14M abhängt [33]:

$$\alpha = 45^\circ - \arctan\left(\frac{c_{14M}}{a_{14M}}\right) \quad . \quad (4.7)$$

Im geometrischen Modell ist beispielhaft eine a-c-Zwillingsgrenze eingezeichnet, da sie in Ni-Mn-Ga-Schichten vorrangig beobachtet wurden. Die Auswertung des gemessenen Profils ergibt für den Winkel $\alpha = (2,9 \pm 0,7)^\circ$. In Tab. 4.7 sind die aus den Gitterparametern berechneten charakteristischen Winkel für die drei möglichen Zwillingsgrenzen angegeben. Der gemessene Winkel stimmt mit keinem der berechneten Winkel überein, liegt aber am nächsten zum Winkel der a-c-Zwillingsgrenze. Die ansonsten sehr unregelmäßige Schichtmorphologie verfälscht vermutlich die Auswertung des Profils. An den - vom martensitischen Gefüge abgesehen - sehr glatten Ni-Mn-Ga-Schichten ergab sich zwischen Modell und Profil eine bessere Übereinstimmung für c-a-Zwillingsgrenzen.

Im Rückstreukontrast erkennt man bei hoher Auflösung Abb. (4.17)d auch einen klar

abgegrenzten Bereich, in dem keine 14M-Zwillingsgrenzen beobachtet werden (rot umrandet). Analog zur Beobachtung von Kaufmann [31] handelt es sich dabei um makroskopische NM-Varianten, die durch Auslöschung von Zwillingsgrenze aus 14M-Varianten entstanden sind, bei denen c_{14M} parallel zur Substratnormale ausgerichtet war (In Abb. 2.4 wäre dann die Papierebene parallel zum Substrat). Die verbleibenden Zwillinge zwischen den NM-Varianten sind dann annähernd senkrecht zum Substrat und parallel zu den Substratkanten.

Durch die Beobachtung von 14M- und NM-Gefüge an der Oberfläche der Ni-Co-Mn-In-Schicht ist ein weiteres Argument für die Gültigkeit des Konzepts des adaptiven Martensits. Durch die ansonsten sehr raue Oberflächenmorphologie ist eine qualitative Untersuchung der Topographie des Martensits an diesen Schichten nicht möglich.

5 Zusammenfassende Diskussion

In dieser Arbeit wurden durch Sputterdeposition 300 nm dicke epitaktische Ni-Co-Mn-In-Schichten mittels eines Chrompuffers auf einkristallinem MgO hergestellt. Massives Ni-Co-Mn-In kristallisiert in der Heusler-Struktur und zeigt in einem engen Zusammensetzungsbereich einen thermisch oder magnetisch induzierbaren martensitischen Übergang. Der reversible magnetisch induzierte Übergang ist mit einer Längenänderung verbunden und endotherm. Dadurch ist das Material für Aktoren oder als magnetokalorisches Kühlmittel geeignet. Alle zentralen Eigenschaften des Massivmaterials konnten auch für die dünnen epitaktischen Schichten gezeigt werden. Die Dehnung im Magnetfeld wurde nicht untersucht, da das Substrat keine makroskopische Ausdehnung zulässt. Der verwendete Chrompuffer kann aber selektiv geätzt werden [13]. Die Schichtoberfläche ist zwar rau, die Löcher reichen aber nicht bis auf den Puffer durch. Daher könnten im Prinzip freistehende zusammenhängende Schichten für Dehnungsmessungen hergestellt werden. Die hier durchgeführte Herstellung in einer quasi-zweidimensionalen Geometrie mit einer harten Randbedingung zum Substrat trägt zum Verständnis des Materials bzw. der Heusler-Legierungen an sich bei, legt aber auch den Einfluss des Substrats auf das Material und der geringen Ausdehnung in einer Raumrichtung offen. Daneben wird hier der Herstellungsansatz einer „bottom-up“-Präparation von kristallinem Ni-Co-Mn-In erstmalig verfolgt. Deshalb stand am Anfang der experimentellen Untersuchung die Einstellung der Herstellungsparameter.

5.1 Einstellung vom Zusammensetzung und chemischer Ordnung

Die Depositionstemperatur wurde als der entscheidende Parameter für die Einstellung der Zusammensetzung identifiziert. Der Sputterübertrag der Elemente hängt verschieden stark von der Depositionstemperatur ab. Besonders das Nickel-zu-Indium-Verhältnis lässt sich also durch die Abscheidetemperatur kontrollieren. Die physikalische Ursache für den Verlust von Indium ist vermutlich der hohe Dampfdruck im Vergleich zu dem der übrigen Elemente, der auf eine relativ schwache Bindung der Indiumionen an die aufwachsende Schicht hindeutet.

Zur Herstellung martensitisch umwandelnder Schichten kann aber nicht der gesamte Temperaturbereich genutzt werden. Eine Deposition bei Raumtemperatur führt zu keiner kristallinen Phase. Rios et al. [16] haben 20 µm dicke polykristallinen Ni-Co-Mn-In-Schichten bei Raumtemperatur hergestellt und ebenfalls eine amorphe oder nanokristalline Struktur beobachtet. Sie wiesen nach, dass die Kristallisation durch nachträgliches Erwärmen auf 450 °C erreicht werden kann.

Bei einer Depositionstemperatur ab 250 °C kristallisieren die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Schichten zwar in einer epitaktischen, teilweise geordneten kubischen Phase, aber erst eine Deposition bei 410 °C oder darüber führt reproduzierbar zu einer martensitisch umwandelnden Schicht. Die chemische Ordnung wurde anhand des Intensitätsverhältnisses zwischen dem fundamentalen Reflex $(400)_A + (040)_{14M}$ und seinem Überstrukturreflex $(200)_A + (020)_{14M}$ charakterisiert. Beachtet man, dass der atomare Streufaktor des Indium deutlich größer ist als der der anderen Elemente, dann ist das ist die Intensität des Überstrukturreflexes nach Gl. (3.6) hauptsächlich davon abhängig, ob das X-Gitter nur von Nickel- und Cobaltatomen besetzt wird oder ob auch eine teilweise Besetzung mit Indiumatomen erfolgt, also ob eine bcc- oder B2-Struktur vorliegt. Schichten mit einer martensitischen Umwandlung zeigen bei gleicher Zusammensetzung grundsätzlich ein höheres Intensitätsverhältnis und damit vermutlich eine höhere B2-Ordnung als Schichten ohne Umwandlung. Ito et al. [30] und Myiamoto et al. [55] haben gezeigt, dass eine B2-Ordnung, also eine Unordnung zwischen Y- und Z-Gitter, die martensitische Transformation nicht unterdrückt, sondern nur zu höheren Temperaturen verschiebt. Ein Maß für diese Ordnung in die $L2_1$ -Phase kann man aus den Bragg-Brentano-Diffraktogrammen in Abs. 4.2.3 nicht entnehmen, da nur die Intensität von Netzebenen mit ungeraden h , k und l von der Differenz zwischen f_Y und f_Z abhängen (Gl. (3.5)). In der epitaktischen Schicht treten diese Reflexe wie z.B. $(111)_A$ erst unter großen Kippwinkeln ψ auf.

Für die martensitische Transformation in Ni-Co-Mn-In muss vermutlich nur eine ausreichende chemische Ordnung zwischen X- und (Y+Z)-Gitter vorhanden sein.

Zu massivem Ni-Co-Mn-In existieren keine weiteren Arbeiten, die quantitativ den Einfluss der chemische Ordnung auf die Umwandlung untersuchen. Liu et al. [15] haben an 20 μm dicken polykristallinen Ni-Co-Mn-In-Bändern beobachtet, dass eine gezielte Wärmebehandlung die Hysterese der martensitischen Umwandlung deutlich verringert. Dies kann im Polykristall aber auch durch eine Vergrößerung der Körner hervorgerufen werden.

Im Vergleich zu den in massivem Ni-Co-Mn-In üblicherweise bei der nachträglichen Wärmebehandlung verwendeten Temperaturen von 800 °C bis 900 °C [12] ist die für dünne, martensitisch umwandelnde Schichten benötigte Depositionstemperatur von 410 °C relativ gering. Die Ursache dafür könnte die Oberflächendiffusion während des Schichtwachstums sein, die um viele Größenordnungen schneller ist als die Diffusion im Inneren des Festkörpers [19].

Noch höhere Abscheidetemperaturen sollten also zu einer erhöhten chemischen Ordnung führen, allerdings haben Vorversuche gezeigt, dass die Schichten dann nicht mehr zusammenhängend sind.

5.2 Größe der Hysterese und des Transformationsbereichs

An einer 300 nm dicken epitaktischen $\text{Ni}_{48}\text{Co}_5\text{Mn}_{35}\text{In}_{12}$ -Schicht konnte durch die temperaturabhängige Untersuchung der Struktur (Abs. 4.2.3) die Übergangstemperaturen bestimmt werden. Sie sind in Tab. 4.5 angegeben. Es ergibt sich eine thermische Hysterese von $\Delta T_{XRD} = 23 \text{ K}$. Da die Umwandlung in der Nähe der Curietemperatur stattfindet ($M_S \approx T_C$), bildet die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Polarisierung im schwachen Magnetfeld von 10 mT (Abb. 4.11) die Umwandlung nur unvollständig ab. In dieser Messung kann keine Hysterese definiert werden. Bei höheren Feldern verschiebt sich die Transformation zu geringeren Temperaturen. Bei 2 T misst man eine thermische Hysterese von $\Delta H_{2T} = 45 \text{ K}$ (siehe 4.3.1). Nach beiden Definitionen ist die Hysterese deutlich größer als in NiCoMnIn-Einkristallen [14] und Polykristallen [10, 4], wo die thermische Hysterese der magnetischen Polarisierung 8 K bzw. 10 K groß ist. In den schon oben angesprochenen Bändern von Liu et al. beträgt die Hysterese nach der Herstellung 20 K und kann durch geeignete thermische Nachbehandlung auf 15 K gesenkt werden. Lediglich Rios et al. haben an 20 μm dicken sputterdeponierten Schichten eine weitaus größere Hysterese von 75 K gemessen, was aber auf die in dieser Arbeit durchgeführte sehr kurze in-situ-Wärmebehandlung zurückgeführt werden kann.

Eine große Hysterese wird anhand des thermodynamischen Modells der martensitischen Transformation (siehe 2.1) durch einen geringen Differenz der Freien Enthalpie beider Phasen im Vergleich zur Energiebarriere hervorgerufen. In den Schichten ist zum einen durch eine vermutlich unvollständige B2-Ordnung die treibende Kraft der Transformation gering. Die zu überwindende Energiebarriere setzt sich aus der Keimbildungsenergie, der Grenzflächenenergie zwischen beiden Phasen und der elastischen Energie des Martensits zusammen. Die Gefügeabbildung zeigt, dass jede Insel auf der rauen Schichtoberfläche einen Keim für eine martensitische Variante bildet. Deswegen ist die Breite der Martensitreflexe zuerst sehr hoch (siehe 4.2.3). Da sich von jedem Keim her martensitische Varianten ausbreiten, bleibt die Zwillingsperiodizität nur wenige μm konstant, ehe sie auf eine um 90° gedrehte Variante trifft. Während in den viel glatter aufwachsenden Ni-Mn-Ga nur ein Keim pro $25 \mu\text{m}^2$ beobachtet [33] wurde, tritt hier etwa ein Keim pro $4 \mu\text{m}^2$ auf. Die Keimbildungsenergie ist also vermutlich gering. Gleichzeitig ist aber die elastische Energie an den vielen Grenzflächen zwischen den verschiedenen Varianten hoch. In Ni-Mn-Ga wurde durch temperaturabhängige Topographieuntersuchungen gezeigt [33], dass an der Stelle, wo zwei martensitische Varianten aus unterschiedlichen Keimen sich treffen, eine Unterkühlung um bis zu 10 K nötig ist, um eine vollständige Umwandlung zu erreichen. In der hier untersuchten Schicht ist die Fläche dieser Variantengrenzen wegen der hohen Keimdichte noch deutlich höher. Zudem hat die vom Inselwachstum dominierte Schicht vermutlich eine hohe Defektdichte, was zu einer hohen Energie für die Ausbreitung der Grenzfläche zwischen Austenit und Martensit führt.

5.3 Magnetisch induzierte Übergänge und magnetokalorischer Effekt

Messungen der magnetischen Polarisierung in Abhängigkeit vom äußeren Feld zeigten, dass die Probe in der Nähe der Umwandlungstemperatur selbst im maximal verfügbaren Magnetfeld von 9 T nicht gesättigt werden konnte. Die Ursache dafür ist die vom Magnetfeld induzierte Umwandlung in den Austenit, die aber auch im maximalen Feld nicht abgeschlossen ist. Die Rückumwandlung beim Reduzieren des äußeren Magnetfelds erfolgte mit einer sehr großen Hysterese. Eine erneute Messung von $J(H)$ bei der gleichen Temperatur ergab eine viel höhere Sättigungspolarisation schon im geringen Feld, so dass ein großer Teil des induzierten Austenits nicht wieder in den Martensit umwandelte. Die beobachteten metamagnetischen Übergänge an der epitaktischen Ni-Co-Mn-In waren also nicht vollständig und zum größten Teil irreversibel. Für Massivmaterialien mit kleinerer thermischer Hysterese wurden in großen Magnetfeldern vollständige reversible Umwandlungen in den Austenit beobachtet. Liu et al. haben dabei als Kriterium für eine reversible Umwandlung ermittelt, dass [15]

$$T < M_F \quad (5.1)$$

$$\mu_0 H_{\text{ext}} > \frac{A_F - M_F}{\frac{dA_S}{\mu_0 dH}} \quad (5.2)$$

sein muss. In der untersuchten $\text{Ni}_{48}\text{Co}_5\text{Mn}_{35}\text{In}_{12}$ -Schicht ist (Tab. 4.5)

$$A_F - M_F = 386 \text{ K} - 331 \text{ K} = 55 \text{ K} \quad (5.3)$$

Untersuchungen an massiven Proben zeigen auch, dass für die Feldabhängigkeit der Martensittemperatur ungefähr der Feldabhängigkeit der Austenit-Starttemperatur entspricht [62]:

$$\frac{dA_S}{\mu_0 H_{\text{ext}}} \approx \frac{dT_M}{\mu_0 H_{\text{ext}}} = -1,54 \frac{\text{K}}{\text{T}} \quad (5.4)$$

Damit ergibt sich für das für eine reversible metamagnetische Transformation benötigte äußere Magnetfeld:

$$\mu_0 H_{\text{ext}} = \frac{55 \text{ K}}{1,54 \frac{\text{K}}{\text{T}}} = 35,7 \text{ T} \quad (5.5)$$

Das maximale in diesen Untersuchungen verwendete Feld von 9 T reicht also bei weitem nicht für eine vollständige Transformation aus. Damit ist auch klar, warum die ermittelte maximale magnetische Entropieänderung von $8,8 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$ (siehe 4.3.4) nur ein Bruchteil der gesamten Umwandlungsentropie ΔS^{total} von $36,2 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$ (siehe 4.3.1) ist. Tatsächlich wurden in einem massiven Einkristall mit fast identischer Zusammensetzung eine kleinerer Hysterese und deswegen eine höhere magnetische Entropieänderungen von bis zu $30 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$ (bei

$T = 355 \text{ K}$, $\Delta\mu_0 H_{\text{ext}} = 7 \text{ T}$) gemessen [14]. In Ni-Mn-Ga Schichten dagegen haben Recarte et al. [25] einen mit der vorliegenden Schicht vergleichbaren MKE mit $\Delta S_{\text{mag}} = 8,5 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$ (bei $T = 346 \text{ K}$, $\mu_0 \Delta H_{\text{ext}} = 6 \text{ T}$) beobachtet. In Ni-Mn-Ga hat ΔS ein negatives Vorzeichen, dass heißt es tritt der normale MKE auf, da im Gegensatz zu Ni-Co-Mn-In der Martensit eine höhere Sättigungspolarisation als der Austenit hat.

Damit ist gezeigt, dass dünne Schichten durchaus das Potenzial für magnetokalorische Anwendungen haben. Zwar reicht die Entropieänderung noch nicht an die von massiven Materialien heran, man muss in den Vergleich aber einbeziehen, dass für eine Anwendung die spezifische Kühlleistung in einem Zyklus zwischen zwei Wärmebädern mit T_0 und T_1 $P = f \cdot \int_{T_0}^{T_1} \Delta S(T, H) dT$ [63] das entscheidende Merkmal ist, der außer von der Entropieänderung auch von der Arbeitsfrequenz f abhängt. Dünne Filme mit ihrem hohen Oberflächen-Volumen-Verhältnis erlauben einen schnelleren Wärmetransport und damit eine höhere Arbeitsfrequenz als Massivmaterialien.

5.4 Magnetische Ordnung im Martensit

Das durch Mössbauer-Spektroskopie von Khovaylo et al. [29] erstellte Phasendiagramm konnte in dieser Arbeit größtenteils für an der $\text{Ni}_{48}\text{Co}_5\text{Mn}_{35}\text{In}_{12}$ -Schicht bestätigt werden. Oberhalb der Curietemperatur T_C (des Austenits) ist die magnetische Polarisation gering, die Schichten sind vermutlich paramagnetisch. Im engen Temperaturbereich zwischen T_C und M_S beträgt die Polarisation bis zu $0,56 \text{ T}$, der Austenit ist also ferromagnetisch. Beim martensitischen Übergang geht die magnetische Polarisation stark zurück. Vermutlich existiert schwachmagnetischer Martensit und ferromagnetischer Austenit nebeneinander. Bei noch tieferen Temperaturen steigt die magnetische Polarisation leicht an. Möglicherweise entsteht eine magnetische Ordnung im Martensit, die eine Nettopolarisation > 0 hat. Dies könnte man sich als Koexistenz von ferromagnetisch- und antiferromagnetisch geordneten Clustern vorstellen. Das Auftreten antiferromagnetischer Ordnung konnte in dieser Arbeit für Temperaturen unterhalb von 100 K durch den Exchange-Bias-Effekt mit einem Austauschfeld von maximal $H_{\text{EB}} = 5,5 \text{ mT}$ bei 20 K nachgewiesen. Die Kopplung entsteht dabei vermutlich zwischen Austenit und Martensit, eine Kopplung zwischen Austenit und Chrom wurde an einer nicht umwandelnden Vergleichsprobe ausgeschlossen. Pathak et al. [40] und Wang et al. [39] haben in massivem Ni-Mn-In schon unterhalb von 100 K einen Exchange-Bias von 9 mT bzw. 11 mT bei 20 K beobachtet. Das Verschwinden des Exchange-Bias oberhalb von 100 K bedeutet aber nicht unbedingt, dass die antiferromagnetische Ordnung verloren geht und der Martensit dort paramagnetisch wird, vielmehr könnte der Exchange Bias Effekt z.B. durch zu schwache Kopplung an der Grenzfläche unterdrückt werden. Cong et al. [64] schlagen für das zu Ni-Co-Mn-In sehr ähnliche System Ni-Co-Mn-Sn ein Regime von magnetischen Clustern im Martensit vor, die sich bei höheren Temperaturen superparamagnetisch und bei tieferen Temperaturen superspingle-artig verhalten. In den vorliegenden Schichten kann der Exchange

Bias durch die Kopplung zwischen Martensit und dem auch strukturell nachgewiesenen Restaustenit erklärt werden. Möglicherweise tritt also auch in polykristallinen Proben keine ferromagnetische Ordnung im Martensit auf, sondern der Exchange-Bias-Effekt wird durch die Kopplung zwischen antiferromagnetischem Martensit und an den Korngrenzen auftretendem isolierten Restaustenit hervorgerufen.

Eine detailliertere Analyse der magnetischen Ordnungen ist auch in dünnen Schichten nicht ausschließlich durch Magnetisierungsmessungen möglich. Der Nachweis von Exchange-Bias an einer zusätzlich aufgetragenen FePd-Schicht gelingt nicht, eventuell weil die Grenzfläche zum Martensit keine Kopplung zulässt. Diese Kopplung lässt sich möglicherweise verbessern, indem für die weichmagnetische Schicht ein anderes Material oder andere Abscheideparameter gewählt werden.

5.5 Struktur und Gefüge des Martensits

Die Strukturuntersuchungen an der $\text{Ni}_{48}\text{Co}_5\text{Mn}_{35}\text{In}_{12}$ -Schicht ergab die Koexistenz von Austenit, nichtmoduliertem tetragonalen Martensit ($c/a = 1,25$) und modulierten pseudoorthorombischen 14M Martensit ($c/a = 0,88$). Die Gitterparameter des 14M lassen sich aus den gemessenen NM-Parametern mit guter Übereinstimmung zum Experiment vorhersagen. Damit ist das Konzept des adaptiven Martensits für eine weitere Heusler-Legierung bestätigt. Die Struktur ist also weitgehend identisch zum bisher als Modellsystem verwendeten epitaktischen Ni-Mn-Ga [34, 33, 18]. Ein bedeutender struktureller Unterschied zwischen beiden Legierungen ist, dass in massivem Ni-Mn-Ga das Volumen der Einheitszelle beim Übergang in den Martensit um weniger als 1 % zunimmt, während in $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36,6}\text{In}_{13,4}$ das Volumen um 2,2 % geringer wird [65, 10]. In der hier untersuchten $\text{Ni}_{48}\text{Co}_5\text{Mn}_{35}\text{In}_{12}$ -Schicht betrug die Volumenänderung nur $-1,4\%$ (siehe Abs. 4.2.2). Das kann zum einen an der veränderten Zusammensetzung, zum anderen am Einfluss des Substrats liegen. Dem Austenit wird bei Abkühlen nach der Deposition in der Schichtebene die thermische Ausdehnung des MgO aufgezwungen und ist durch ihre Volumenerhaltung die Einheitszelle leicht tetragonal verzerrt [66]. Das hier bestimmte Volumen der Einheitszelle wurde aber einfach als die dritte Potenz des Gitterparameters in Normalenrichtung angenommen. Möglicherweise wird das Austenitvolumen dadurch unterschätzt.

Die wichtigsten strukturelle Eigenschaften von Ni-Mn-Ga-Schichten konnten an den Ni-Co-Mn-In-Schichten bestätigt werden.

Die Epitaxierelation zwischen Ni-Co-Mn-In, der Chrompufferschicht und dem MgO-Substrat ist zu der für chromgepuffertes Ni-Mn-Ga auf MgO nachgewiesenen Epitaxierelation identisch (Abs. 4.2.4).

In Abs. 4.2.2 wurde anhand von Polfiguren gezeigt, dass die Varianten des Martensits um einen definierten kleinen Winkel relativ zur Substratnormale verkippt sind. Die Verkippfungswinkel der 14M-Varianten stimmen dabei in etwa mit den an Ni-Mn-Ga-Schichten

beobachteten überein [34, 18]. Thomas et al. [34] konnten mit Hilfe der WLR-Theorie zeigen, dass die Verkipfung der Varianten durch die Grenzfläche zwischen Austenit und Martensit bestimmt ist und daher immer etwas Restaustenit vorhanden sein muss. Dieser Austenit wird durch das hohe E-Modul des Substrats auch bei tiefsten Temperaturen an der Umwandlung gehindert. Für Ni-Co-Mn-In ergibt sich im Vergleich zu Massivproben hohe magnetische Polarisierung im martensitischen Zustand, die schon bei sehr geringen Feldern erreicht wird, ebenfalls ein Hinweis auf ferromagnetischen Restaustenit. Für das Konzept des adaptiven Martensits von Khachaturyan et al. [32] haben sich neben der Vorhersagbarkeit der 14M Parameter aus dem NM in den epitaktischen Ni-Mn-Ga-Schichten zwei weitere unabhängige Nachweise ergeben, die alle auch für epitaktischen Ni-Co-Mn-In-Schichten gelten:

1. Da der 14M aus NM-Einheitszellen aufgebaut ist, ergibt sich eine feste Orientierungsbeziehung zwischen makroskopischem NM und 14M. Die Rechnung wurde hier nicht im Detail durchgeführt, die Orientierung sowohl der NM- als auch der 14M-Varianten entsprechen ungefähr den von Kaufmann et al. für Ni-Mn-Ga gemessenen [18].
2. Der in der Röntgenbeugung beobachtete Koexistenz von makroskopischen 14M und NM-Varianten wird auch in Abbildungen der Oberfläche im REM und AFM anhand der gleichzeitigen Beobachtung der charakteristischen Topographie beider Gefügeausprägungen bestätigt.

5.6 Fazit

Mit Sputterdeposition konnten 300 nm dicken Ni-Co-Mn-In-Schichten hergestellt werden, die martensitisch umwandeln. Als entscheidender Parameter für die Einstellung von Zusammensetzung und chemischer Ordnung in die B2-Phase wurde die Temperatur des Substratheizers während der Zusammensetzung identifiziert. Die durch in-situ-Röntgenbeugung bestimmte Umwandlungshysterese ist deutlich größer als die von Massivproben und vergleichbar mit der von thermisch unbehandelten dünnen Bändern. Die martensitische Umwandlung führt wie in Massivproben von einer ferromagnetischen Phase in eine nichtmagnetische Phase, für die bei tieferen Temperaturen durch Exchange-Bias eine teilweise magnetische Ordnung nachgewiesen werden kann. Da die Freie Enthalpie des Austenits vom äußeren Magnetfeld abhängt, verringert sich die Umwandlungstemperatur linear mit dem äußeren Magnetfeld. Anhand der Clausius-Clapeyron-Gleichung kann dadurch die gesamte magnetische Entropieänderung berechnet werden. Die Rücktransformation in den Austenit kann durch ein Magnetfeld induziert werden, erfolgt aber wegen der großen Hysterese in den untersuchten Magnetfeldern nur teilweise und irreversibel. Der auftretende magnetokalorische Effekt geht deshalb nur mit einem Bruchteil der totalen magnetischen Entropieänderung einher. Schließlich konnten durch detaillierte Untersuchung der martensitischen Struktur und des Gefüges das Konzept des adaptiven Martensits bestätigt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] ULLAKKO, K. ; HUANG, J. K. ; KANTNER, C. ; OHANDLEY, R. C. ; KOKORIN, V. V.: Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals. *Applied Physics Letters* 69 (1996), 1966–1968
- [2] KRENKE, T. ; DUMAN, E. ; ACET, M. ; WASSERMANN, E. F. ; MOYA, X. ; MANOSA, L. ; PLANES, A. ; SUARD, E. ; OULADDIAF, B.: Magnetic superelasticity and inverse magnetocaloric effect in Ni-Mn-In. *Physical Review B* 75 (2007), März, 104414
- [3] KOYAMA, K. ; OKADA, H. ; WATANABE, K. ; KANOMATA, T. ; KAINUMA, R. ; ITO, W. ; OIKAWA, K. ; ISHIDA, K.: Observation of large magnetoresistance of magnetic Heusler alloy Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₄ in high magnetic fields. *Applied Physics Letters* 89 (2006), 182510
- [4] ITO, W. ; IMANO, Y. ; KAINUMA, R. ; SUTOU, Y. ; OIKAWA, K. ; ISHIDA, K.: Martensitic and magnetic transformation behaviors in Heusler-type NiMnIn and NiCoMnIn metamagnetic shape memory alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A-physical Metallurgy and Materials Science* 38A (2007), 759–766
- [5] KAINUMA, R. ; IMANO, Y. ; ITO, W. ; MORITO, H. ; SUTOU, Y. ; OIKAWA, K. ; FUJITA, A. ; ISHIDA, K. ; OKAMOTO, S. ; KITAKAMI, O.: Metamagnetic shape memory effect in a Heusler-type Ni₄₃Co₇Mn₃₉Sn₁₁ polycrystalline alloy. *Applied Physics Letters* 88 (2006), 192513
- [6] YU, S. Y. ; MA, L. ; LIU, G. D. ; LIU, Z. H. ; CHEN, J. L. ; CAO, Z. X. ; WU, G. H. ; ZHANG, B. ; ZHANG, X. X.: Magnetic field-induced martensitic transformation and large magnetoresistance in NiCoMnSb alloys. *Applied Physics Letters* 90 (2007), 242501
- [7] YU, S. Y. ; CAO, Z. X. ; MA, L. ; LIU, G. D. ; CHEN, J. L. ; WU, G. H. ; ZHANG, B. ; ZHANG, X. X.: Realization of magnetic field-induced reversible martensitic transformation in NiCoMnGa alloys. *Applied Physics Letters* 91 (2007), 102507
- [8] SOZINOV, A. ; LIKHACHEV, A. A. ; LANSKA, N. ; ULLAKKO, K.: Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase. *Applied Physics Letters* 80 (2002), 1746–1748
- [9] KRENKE, T. ; ACET, M. ; WASSERMANN, E. F. ; MOYA, X. ; MANOSA, L. ; PLANES, A.: Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-In alloys. *Physical Review B* 73 (2006), 174413

-
- [10] KAINUMA, R. ; IMANO, Y. ; ITO, W. ; SUTOU, Y. ; MORITO, H. ; OKAMOTO, S. ; KITAKAMI, O. ; OIKAWA, K. ; FUJITA, A. ; KANOMATA, T. ; ISHIDA, K.: Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation. *Nature* 439 (2006), 957–960
- [11] SUTOU, Y. ; IMANO, Y. ; KOEDA, N. ; OMORI, T. ; KAINUMA, R. ; ISHIDA, K. ; OIKAWA, K.: Magnetic and martensitic transformations of NiMnX(X=In,Sn,Sb) ferromagnetic shape memory alloys. *Applied Physics Letters* 85 (2004), 4358–4360
- [12] KARACA, H. E. ; KARAMAN, I. ; BASARAN, B. ; REN, Y. ; CHUMLYAKOV, Y. I. ; MAIER, H. J.: Magnetic Field-induced Phase Transformation in NiMnCoIn Magnetic Shape-Memory Alloys-A New Actuation Mechanism with Large Work Output. *Advanced Functional Materials* 19 (2009), 983–998
- [13] BACKEN, Anja ; YEDURU, Srinivasa R. ; KOHL, Manfred ; BAUNACK, Stefan ; DIESTEL, Anett ; HOLZAPFEL, Bernhard ; SCHULTZ, Ludwig ; FÄHLER, Sebastian: Comparing properties of substrate-constrained and freestanding epitaxial Ni-Mn-Ga films. *Acta Materialia* 58 (2010), 3415–3421. – ISSN 1359–6454
- [14] BOURGAULT, D. ; TILLIER, J. ; COURTOIS, P. ; MAILLARD, D. ; CHAUD, X.: Large inverse magnetocaloric effect in Ni₄₅Co₅Mn_{37.5}In_{12.5} single crystal above 300 K. *Applied Physics Letters* 96 (2010), 132501
- [15] LIU, J. ; SCHEERBAUM, N. ; LYUBINA, J. ; GUTFLEISCH, O.: Reversibility of magnetostructural transition and associated magnetocaloric effect in Ni-Mn-In-Co. *Applied Physics Letters* 93 (2008), 102512
- [16] RIOS, S. ; KARAMAN, I. ; ZHANG, X.: Crystallization and high temperature shape memory behavior of sputter-deposited NiMnCoIn thin films. *Applied Physics Letters* 96 (2010), 173102
- [17] LIU, J. ; WOODCOCK, T. G. ; SCHEERBAUM, N. ; GUTFLEISCH, O.: Influence of annealing on magnetic field-induced structural transformation and magnetocaloric effect in Ni-Mn-In-Co ribbons. *Acta Materialia* 57 (2009), 4911–4920
- [18] KAUFMANN, S. ; RÖSSLER, U. K. ; HECZKO, O. ; WUTTIG, M. ; BUSCHBECK, J. ; SCHULTZ, L. ; FÄHLER, S.: Adaptive Modulations of Martensites. *Physical Review Letters* 104 (2010), 145702
- [19] GOTTSTEIN, G.: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. 3. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007)
- [20] HAASEN, Peter: *Physikalische Metallkunde*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1994)

-
- [21] OTSUKA, C.M. (Hrsg.): *Shape Memory Materials*. University Press, Cambridge (1998)
- [22] TISHIN, A. M. ; SPICHKIN, Y. I.: *The Magnetocaloric Effect and its Applications*. IOP Publishing Ltd (2003)
- [23] PECHARSKY, V. K. ; GSCHNEIDNER, K. A. ; PECHARSKY, A. O. ; TISHIN, A. M.: Thermodynamics of the magnetocaloric effect. *Phys. Rev. B* 64 (2001), 144406–
- [24] WARBURG, E.: Magnetische Untersuchungen. *Ann. Phys.* 13 (1881), 141
- [25] RECARTE, V. ; PEREZ-LANDAZABAL, J. I. ; SANCHEZ-ALARCOS, V. ; CHERNENKO, V. A. ; OHTSUKA, M.: Magnetocaloric effect linked to the martensitic transformation in sputter-deposited Ni-Mn-Ga thin films. *Applied Physics Letters* 95 (2009), 141908
- [26] PECHARSKY, V. K. ; GSCHNEIDNER, K. A.: Giant magnetocaloric effect in Gd-5(Si₂Ge₂). *Physical Review Letters* 78 (1997), 4494–4497
- [27] CARON, L. ; OU, Z. Q. ; NGUYEN, T. T. ; THANH, D. T. C. ; TEGUS, O. ; BRUCK, E.: On the determination of the magnetic entropy change in materials with first-order transitions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009), 3559–3566
- [28] WEBSTER, P. J.: Heusler Alloys. *Contemporary Physics* 10 (1969), 559–&
- [29] KHOVAYLO, V. V. ; KANOMATA, T. ; TANAKA, T. ; NAKASHIMA, M. ; AMAKO, Y. ; KAINUMA, R. ; UMETSU, R. Y. ; MORITO, H. ; MIKI, H.: Magnetic properties of Ni₅₀Mn_{34.8}In_{15.2} probed by Mossbauer spectroscopy. *Physical Review B* 80 (2009), 144409
- [30] ITO, W. ; NAGASAKO, M. ; UMETSU, R. Y. ; KAINUMA, R. ; KANOMATA, T. ; ISHIDA, K.: Atomic ordering and magnetic properties in the Ni₄₅Co₅Mn_{36.7}In_{13.3} metamagnetic shape memory alloy. *Applied Physics Letters* 93 (2008), 232503
- [31] KAUFMANN, S. ; NIEMANN, R. ; THERSLEFF, T. ; RÖSSLER, U. K. ; HECZKO, O. ; BUSCHBECK, J. ; HOLZAPFEL, B. ; SCHULTZ, L. ; FÄHLER, S.: Modulated Martensite: Why it forms and why it deforms easily. (2009), September. – In Vorbereitung.
- [32] KHACHATURYAN, A. G. ; SHAPIRO, S. M. ; SEMENOVSKAYA, S.: Adaptive Phase Formation In Martensitic-transformation. *Physical Review B* 43 (1991), 10832–10843
- [33] BUSCHBECK, J. ; NIEMANN, R. ; HECZKO, O. ; THOMAS, M. ; SCHULTZ, L. ; FÄHLER, S.: In situ studies of the martensitic transformation in epitaxial Ni-Mn-Ga films. *Acta Mater.* 57 (2009), 2516–2526. – ISSN 1359–6454

-
- [34] THOMAS, M. ; HECZKO, O. ; BUSCHBECK, J. ; ROSSLER, U. K. ; MCCORD, J. ; SCHEERBAUM, N. ; SCHULTZ, L. ; FAHLER, S.: Magnetically induced reorientation of martensite variants in constrained epitaxial Ni-Mn-Ga films grown on MgO(001). *New Journal of Physics* 10 (2008), 023040
- [35] WECHSLER, M. S. ; LIEBERMANN, D. S. ; READ, T. A.: On the Theory of the Formation of Martensite. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* 197 (1953), 1503–1515
- [36] BHATTACHARYA, K.: *Microstructure of Martensite. Why It Forms and How It Gives Rise to the Shape-Memory Effect* . Oxford University Press, Oxford (2003)
- [37] KUSTOV, S. ; CORRO, M. L. ; PONS, J. ; CESARI, E.: Entropy change and effect of magnetic field on martensitic transformation in a metamagnetic Ni-Co-Mn-In shape memory alloy. *Applied Physics Letters* 94 (2009), 191901
- [38] KOUVEL, J. S. ; HARTELIUS, C. C.: Anomalous Magnetic Moments and Transformations In Ordered Alloy Ferh. *Journal of Applied Physics* 33 (1962), 1343–&
- [39] WANG, B. M. ; LIU, Y. ; WANG, L. ; HUANG, S. L. ; ZHAO, Y. ; YANG, Y. ; ZHANG, H.: Exchange bias and its training effect in the martensitic state of bulk polycrystalline Ni_{49.5}Mn_{34.5}In₁₆. *Journal of Applied Physics* 104 (2008), 043916
- [40] PATHAK, A. K. ; KHAN, M. ; GAUTAM, B. R. ; STADLER, S. ; DUBENKO, I. ; ALI, N.: Exchange bias in bulk Ni-Mn-In-based Heusler alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009), 963–965
- [41] BLUNDELL, Stephen: *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, Oxford (2001)
- [42] NOGUES, J. ; SCHULLER, I. K.: Exchange bias. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 192 (1999), 203–232
- [43] MEIKLEJOHN, W. H. ; BEAN, C. P.: New Magnetic Anisotropy. *Physical Review* 102 (1956), 1413–1414
- [44] LÜTH, H.: *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer Verlag Berlin Heidelberg (2001)
- [45] KAUFMANN, S. ; BUSCHBECK, J. ; HECZKO, O. ; SCHULTZ, L. ; FÄHLER, S.: Epitaxial growth of Ni-Mn-Ga: Consequences of Magnetron configuration on martensitic behavior. In: *ICOMAT 2008*, 2008

- [46] BARTELS, J. (Hrsg.) ; TEN BRUGGENCATE, P. (Hrsg.) ; HAUSEN, H. (Hrsg.) ; HELLWEGE, K.H. (Hrsg.) ; SCHÄFER, K. (Hrsg.) ; SCHMIDT, E. (Hrsg.): *Landolt-Börnstein. Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen*. Springer-Verlag Berlin Göttingen Heidelberg (1960)
- [47] MATSUNAMI, N. ; YAMAMURA, Y. ; ITIKAWA, Y. ; ITOH, N. ; KAZUMATA, Y. ; MIYAGAWA, S. ; MORITA, K. ; SHIMIZU, R. ; TAWARA, H.: Energy-dependence of the Ion-induced Sputtering Yields of Monatomic Solids. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 31 (1984), 1–80
- [48] MAHAN, J. E. ; VANTOMME, A.: Trends in sputter yield data in the film deposition regime. *Physical Review B* 61 (2000), 8516–8525
- [49] BENNINGHOVEN, A.: Eine massenspektrometrische Methode zur Bestimmung von Zerstäubungsrate und Sekundärionenausbeute beliebiger Substanzen mit Hilfe dünner Schichten. *Z angew Phys* 27 (1969), 51
- [50] FRANKENTHAL, R.P. ; SICONOLFI, D.J.: Effect of ion sputtering on the surface composition of indium-lead and indium-tin alloys. *Surface Science* 111 (1981), 317–324. – ISSN 0039–6028
- [51] IBACH, Hans: *Festkörperphysik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (2002)
- [52] THORNTON, J: *Scanning Probe Microscopy Training Notebook Version 3.0*. Digital Instruments Veeco Metrology Group (1999)
- [53] VIRGIL, B. ; GURLEY, J. A. *Tapping atomic force microscopy, European Patent 0587459B1* (1997.)
- [54] HORCAS, I. ; FERNANDEZ, R. ; GOMEZ-RODRIGUEZ, J. M. ; COLCHERO, J. ; GOMEZ-HERRERO, J. ; BARO, A. M.: WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments* 78 (2007), 013705
- [55] MIYAMOTO, T. ; ITO, W. ; UMETSU, R. Y. ; KAINUMA, R. ; KANOMATA, T. ; ISHIDA, K.: Phase stability and magnetic properties of Ni₅₀Mn_{50-x}In_x Heusler-type alloys. *Scripta Materialia* 62 (2010), 151–154
- [56] SWANSON, H. E. ; TATGE, E.: Standard X-ray Diffraction Patterns. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 46 (1951), 318–327
- [57] SWANSON, H.E. ; GILFRICH, N.T.M ; UGRINIF, G. M.: Standard X-Ray Diffraction Patterns. *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ.* 539 (1955), 20

-
- [58] NIEMANN, R. ; HECZKO, O. ; SCHULTZ, L. ; FÄHLER, S.: Metamagnetic transitions and magnetocaloric effect in epitaxial Ni-Co-Mn-In films. *Eingereicht bei Appl. Phys. Lett.* (2010)
- [59] BIRKHOLZ, Mario: *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2006)
- [60] JENKINS, C. A. ; RAMESH, R. ; HUTH, M. ; EICHHORN, T. ; PORSCH, P. ; ELMERS, H. J. ; JAKOB, G.: Growth and magnetic control of twinning structure in thin films of Heusler shape memory compound Ni₂MnGa. *Applied Physics Letters* 93 (2008), Dezember, 234101
- [61] OIKAWA, K. ; ITO, W. ; IMANO, Y. ; SUTOU, Y. ; KAINUMA, R. ; ISHIDA, K. ; OKAMOTO, S. ; KITAKAMI, O. ; KANOMATA, T.: Effect of magnetic field on martensitic transition of Ni₄₆Mn₄₁In₁₃ Heusler alloy. *Applied Physics Letters* 88 (2006), 122507
- [62] VASILIEV, A. N. ; HECZKO, O. ; VOLKOVA, O. S. ; VASILCHIKOVA, T. N. ; VOLOSHOK, T. N. ; KLIMOV, K. V. ; ITO, W. ; KAINUMA, R. ; ISHIDA, K. ; OIKAWA, K. ; FAHLER, S.: On the electronic origin of the inverse magnetocaloric effect in Ni-Co-Mn-In Heusler alloys. *Journal of Physics D-applied Physics* 43 (2010), 055004
- [63] GSCHNEIDNER, K. A. ; PECHARSKY, V. K.: Magnetocaloric materials. *Annual Review of Materials Science* 30 (2000), 387–429
- [64] CONG, D. Y. ; ROTH, S. ; LIU, J. ; LUO, Q. ; POTSCHKE, M. ; HURRICH, C. ; SCHULTZ, L.: Superparamagnetic and superspin glass behaviors in the martensitic state of Ni_{43.5}Co_{6.5}Mn₃₉Sn₁₁ magnetic shape memory alloy. *Applied Physics Letters* 96 (2010), 112504
- [65] PONS, J. ; CHERNENKO, V. A. ; SANTAMARTA, R. ; CESARI, E.: Crystal structure of martensitic phases in Ni-Mn-Ga shape memory alloys. *Acta Materialia* 48 (2000), 3027–3038
- [66] THOMAS, M. ; HECZKO, O. ; BUSCHBECK, J. ; SCHULTZ, L. ; FAHLER, S.: Stress induced martensite in epitaxial Ni-Mn-Ga films deposited on MgO(001). *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008), 192515

Danksagung

Ich danke **Prof. Ludwig Schultz** dafür, dass er mir seit dem 3. Semester die Möglichkeit bietet, im Institut für Metallische Werkstoffe wissenschaftlich zu arbeiten.

Ich danke meinem Betreuer **Dr. Sebastian Fähler**, dass er mich von Anfang an als vollwertiges Gruppenmitglied behandelt hat und mir die Möglichkeit gegeben hat, Beiträge zu Veröffentlichungen zu leisten. Ich danke ihm für seine freundliche Betreuung der Diplomarbeit und dafür, dass er bei allen Probleme ein offenes Ohr und häufig auch einen Lösungsvorschlag hatte.

Ich danke **Prof. Dr. Manfred Wuttig** für das Interesse an meiner Arbeit und dass er sich bereit erklärt hat, die Zweitkorrektur zu übernehmen.

Ich danke **Dr. Bernhard Holzapfel** für die gute Arbeitsatmosphäre in der Abteilung.

Ich danke allen MSM-Kollegen **Dr. Oleg Heczko**, **Stefan Kaufmann**, **Michael Thomas**, **Dr. Jörg Buschbeck**, **Annegret Bürger**, **Anja Backen**, **Annett Diestel**, **Sandra Weiß**, **Svea Fleischer** und **Dr. Nils Scheerbaum** für die gute Zusammenarbeit. Ich danke Oleg besonders dafür, dass er meine ersten Schritte am IFW begleitet hat.

Ich danke **Dr. Volker Neu**, **Dr. Jian Liu** und meinem Bürokollegen **Dr. Daoyong Cong** für die Beantwortung meiner Fragen. Ich danke **Ulrike Besold** für technische Unterstützung und **Michael Frey** und **Sven Donath** für die Herstellung der Targets.

Weiterhin möchte ich allen danken, mit denen ich zahlreiche lustige Frühstücks-, Mensa- und Kaffeepausen oder Fußballabende verbracht habe: **Jan Engelmann**, **Dr. Marko Hermann**, **Michael Kühnel**, **Tina Sturm**, **Konrad Güth**, **Claudia Hürrich**, **Juliane Thielsch**, **Claudia Patschurek**, **Thomas Schied** und **Simon Sawatzki**.

Ich danke meinen Freunden und Mitstudenten **Armin Haase**, **Max Gerlach**, **Peter Wackernagel**, **Steffen Schulze**, **Carsten Schulze**, **Steffen Stärz**, **Phillip Anger**, **Martin Helfrich**, **Georg Schramm**, **André Dankert**, **Sandro Koch**, **Konrad Müller**, **Christian Behler**, **Michael Bugiel**, **Tobias Reinhard**, **Patrick Pahlke** und **Richard Wilhelm** für die schöne Zeit.

Ich danke meinen Eltern **Annette** und **Ingo Niemann** und meinen Großeltern **Christa** und **Günter Backhaus** für die finanzielle Unterstützung und das ernsthafte Interesse an meinem Studium.

Ich danke meiner Freundin **Elisa Dreger** dafür, dass sie alle Höhen und Tiefen während meiner Studienzeit mit mir durchgestanden hat.

Diese Arbeit wurde durch das
Schwerpunktprogramm der Deutschen Forschungsgemeinschaft SPP 1239
finanziell unterstützt.

Hiermit erkläre ich, Robert Niemann, diese Diplomarbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln und literarischen Quellen angefertigt zu haben.

Dresden, den 27. September 2010

Robert Niemann